

**Beiträge zur Chemie der Amidine –
stabile (Aza)-Cyclopentadienyl-Kationen**

K. P. Bicklmayer

München 1979



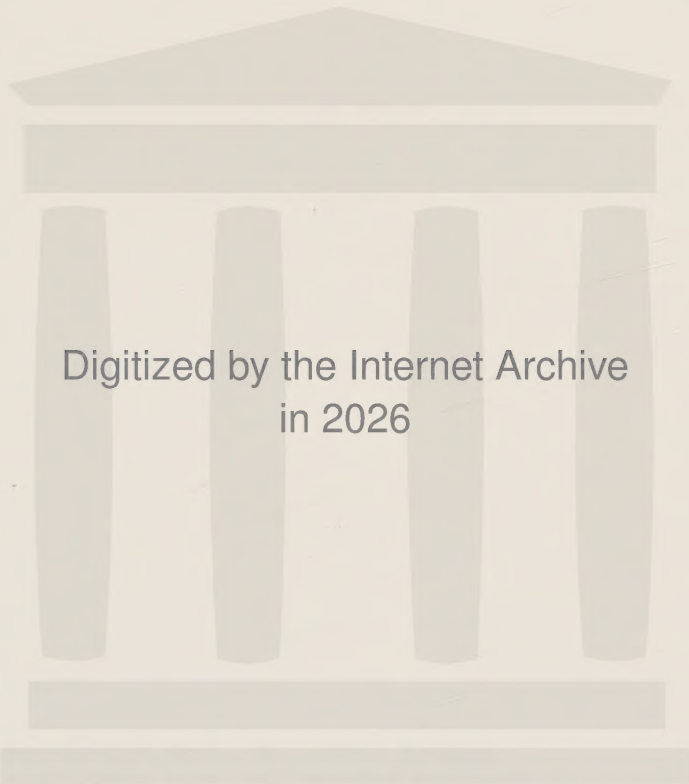
Beiträge zur Chemie der Amidine -
stabile (Aza)-Cyclopentadienyl-Kationen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität

vorgelegt von
Klaus-Peter Bichlmayer
aus München

1979





Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Szeimies

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.1979

Meinen Eltern und meiner Frau

"Hab nun ach die Philosophie
Medizin und Juristerey
und leider auch die Theologie
durchaus studiert mit heisser Müh.
Da steh ich nun ich armer Tohr
und bin so klug als wie zuvor..."

Prolog zum "Urfaust"
Johann Wolfgang Goethe

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1975 bis Juli 1979 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter der Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich sehr herzlich für viele wertvolle Anregungen und das stetig fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Meinen Kolleginnen und Kollegen danke ich für die kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis und die vielen anregenden Diskussionen. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. H.-U. Wagner für die Berechnung zahlreicher Moleküle und die Erlaubnis zur Benützung seines HMO-Rechenprogramms.

Fräulein Margret Zankl danke ich für ihre eifrige Mitarbeit. Ferner möchte ich Frl. A. Zettler, Herrn N. Schall und Frl. G. Wächter für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Forschungspraktikums danken.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung von Analysen und Spektren.

Das rasche Zusammenschreiben dieser Arbeit wurde erst möglich durch die Mithilfe von Frl. Lydia Steinmayer, der ich die Anfertigung der Formelbilder verdanke. Meiner Frau danke ich sehr herzlich für die maschinenschriftliche Abfassung des Skriptums.

Inhaltsverzeichnis

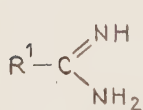
	Seite
A Einleitung und Aufgabenstellung	1
B Allgemeiner Teil	5
1. Untersuchungen an Amidinanionen	5
1.1 Allgemeines	5
1.2 Unsymmetrische N ¹ ,N ² -Diphenyl-formamidine	8
1.2.1 Synthesen	8
1.2.2 Alkylierung der Natrium-Salze von <u>32</u>	12
1.2.3 Alkylierung des Natrium-Salzes von N ¹ -Phenyl-N ² -benzyl-formamidin	15
1.3 Untersuchungen an N-Phenyl-benzamidinen	17
1.3.1 Synthese der Benzamide <u>41a-e</u>	17
1.3.2 Herstellung 4-substituierter N-Phenyl-benzamide <u>41f-i</u>	17
1.3.3 Herstellung eines zweifach-substituierten Benzamids <u>41k</u>	17
1.3.4 Alkylierung der Natrium-Salze <u>45</u> der Benzamide <u>41</u>	21
1.3.5 Reaktion von <u>41a</u> mit Methyljodid	22
1.4 N-Phenylsulfonyl-formamidine	23
1.4.1 Allgemeines	23
1.4.2 Donorsubstituierte N-Phenylsulfonyl-formamidine <u>50</u>	24
1.4.3 Akzeptorsubstituierte N-Phenylsulfonyl-formamidine <u>53</u>	27
1.4.4 Alkylierungsergebnisse	28
1.4.5 Synthese und Alkylierung von substituierten N ¹ -Phenylsulfonyl-N ² -phenyl-formamidinen	30
2. Diskussion der Ergebnisse	34
2.1 Diphenyl-formamidinate	34
2.2 N-Phenyl-benzamidinate I	37
2.3 N-Phenyl-benzamidinate II	38
2.4 N-Phenyl-benzamidinate III	39
2.5 N-Phenyl-formamidinate	42
2.6 N-Phenylsulfonyl-formamidinate	44
2.7 N ¹ -Phenylsulfonyl-N ³ -phenyl-formamidinate	44
3. Stabile Aza-cyclopentadienylum-Salze	46
3.1 Allgemeines	46
3.2 Vergleichende HMO-Rechnungen an Cyclopentadienylumkationen und ihren offenkettigen Analogen	53
3.3 2.4.5-Tris-(diethylamino)-1.3-diaza-cyclopentadienylum-Salze	57

	Seite
3.3.1	Synthese 57
3.3.2	Herstellung des Cyanin-Salzes <u>92</u> 61
3.3.3	Diskussion der UV-Spektren von <u>90</u> und <u>92</u> 62
3.4	Synthese der 2-Aza-indenylium-Salze <u>94</u> und <u>97</u> 64
3.4.1	1,3-Diethylamino-2-aza-indenylium-perchlorat <u>94</u> 64
3.4.2	Herstellung des Cyaninfarbstoffs <u>97</u> 68
3.4.3	¹³ C-NMR-Spektren der Verbindungen <u>90</u> und <u>94</u> 70
3.5	Herstellung eines stabilen Fluorenylium-Salzes 73
3.6	Überlegungen zur Antiaromatizität der Salze <u>90</u> , <u>94</u> und <u>107</u> 78
4.	Reaktionen des 2.4.5-Tris-(diethylamino)-1.3-diaza- cyclopentadienylium-Salzes <u>90</u> mit Nukleophilen 80
4.1	Allgemeines 80
4.2	Umsetzungen mit primären Aminen 82
4.2.1	Reaktion von <u>90a</u> mit 2-Amino-benzthiazol 82
4.2.2	Methylierung von <u>112</u> zum Cyaninsalz <u>113</u> 85
4.2.3	Umsetzung von <u>90a</u> mit 7-Amino-benzisothiazol 86
4.2.4	Reaktion von <u>90a</u> mit 1-Amino-anthrachinon 87
4.2.5	Umsetzung von <u>90a</u> mit 4-Amino-pyridin 89
4.3	Reaktion von <u>90a</u> mit Hydrazinen 91
4.3.1	Umsetzung von <u>90a</u> mit Hydrazin-Hydrat 91
4.3.2	Herstellung des 2.4-Dinitrophenylhydrazons <u>126</u> 93
4.3.3	Hydrolyseversuch von <u>126</u> zum Diazacyclopentadienon <u>126</u> 94
4.4	Reaktionen von <u>90a</u> mit Kohlenstoff-Nukleophilen 95
4.4.1	Umsetzung von <u>90a</u> mit dem Benzthiazolium-Salz <u>128</u> 95
4.4.2	Reaktion von <u>90a</u> mit dem Pyridinium-Salz <u>132</u> 96
4.4.3	Umsetzung von <u>90a</u> mit dem Chinolinium-Salz <u>135</u> 98
4.4.4	Reaktion von <u>90a</u> mit dem Pyridinium-Salz <u>138</u> 98
4.4.5	Reaktion von <u>90a</u> mit dem Phosphorylid <u>140</u> 99
4.5	Synthese des cyclischen O.N-Acetals <u>142</u> 101
4.6	Hydrolyse von <u>90a</u> zu Parabansäure 103
4.7	Versuche zur Reduktion von <u>90a</u> mit Natriumbor- hydrid 103
5.	Herstellung "umgepolter" Fulvene 104
5.1	Allgemeines 104

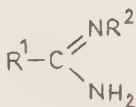
	Seite
5.2 Umsetzungen von <u>90a</u> mit Malonsäurederivaten	106
5.3 Umsetzung von <u>146</u> mit CH-aciden Verbindungen	107
5.3.1 Umsetzung von <u>146</u> mit Malonsäuredimethylester	107
5.3.2 Reaktion von <u>146</u> mit Malononitril	109
5.3.3 Umsetzung von <u>146</u> mit Acetylaceton	110
5.4 Protonierung der Fulvene <u>156</u> und <u>160</u>	113
6. Weitere Umsetzungen mit Tetrachlorimidazol <u>83</u>	114
6.1 Reaktion von <u>83</u> mit Natrium-diethylmalonat	114
6.2 Versuch zur Herstellung eines Trichlor-1.3-diaza- cyclopentadienylum-Salzes <u>165</u>	116
C Experimenteller Teil	121
D Zusammenfassung	149
E Literaturübersicht	153

A) E I N L E I T U N G U N D A U F G A B E N S T E L L U N G

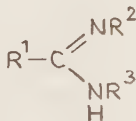
Theoretische Aspekte und synthetisches Potential der Substanzklasse der Amidine sind seit langem Gegenstand intensiver Untersuchungen ^{1,2}. Je nach Substitutionsgrad lassen sich fünf Typen von Amidinen 1 - 5 unterscheiden, wobei bei 2 und 3 noch mögliche Tautomere zu berücksichtigen sind.



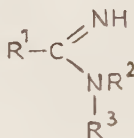
1



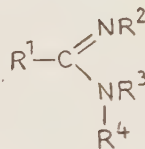
2



3



4



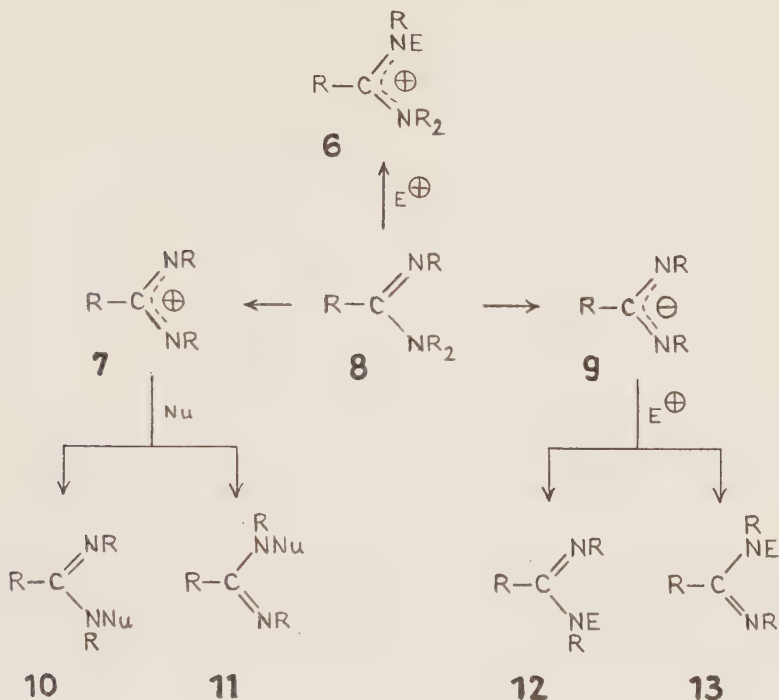
5

Entscheidend für das chemische Verhalten der Amidine ist die Verknüpfung einer Azomethin- mit einer Aminogruppe. Das zentrale C-Atom wird leicht von Nukleophilen wie z.B. Aminen angegriffen. Auf diesem Weg können Amidine in neue Amidine übergeführt werden ^{2,3}. Für eine Reaktion mit Elektrophilen sollten im Prinzip beide Stickstoffatome der Amidineinheit geeignet sein, auch wenn sie unterschiedliche Nukleophilie besitzen. Tatsächlich wird aber ausschließlich Reaktion am Iminostickstoff beobachtet, wobei mesomeriestabilisierte Amidiniumsalze (6) entstehen ⁴⁻⁹.

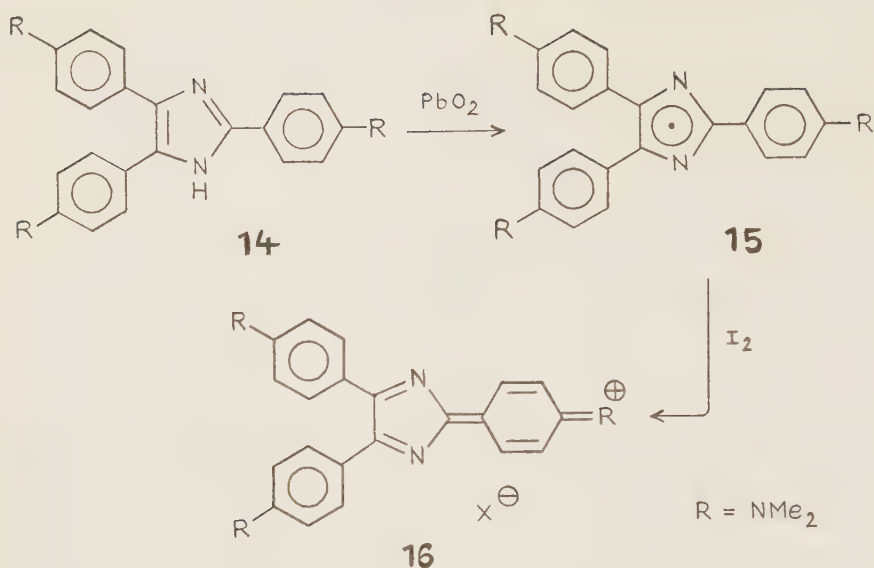
Anders verhalten sich die Amidinanionen 9, die Heteroanaloga von Allylanionen darstellen. Sie reagieren mit Alkylierungsmitteln zu Gemischen von 12 und 13. Wie F.Saygin ¹⁰ und H.H.Vogt ¹¹ an einer Reihe von Beispielen zeigen konnten, verändert sich das Produktverhältnis von 12 zu 13, wenn man die Reaktivität durch Substituenten mit Donor- und Akzeptorcharakter im Sinne des Allopolarisierungsprinzips ¹² variiert. Dabei ist vorausgesetzt, daß "freie" Anionen ¹³ kinetisch kontrolliert reagieren (vergleiche Schema 1).

Neben den Amidinen 8 und den Anionen 9 gibt es, zumindest im Prinzip, noch die Amidin-Kationen 7, die isoelektronisch zu den Allyl-Kationen sind.

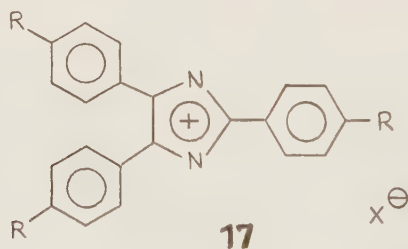
Schema 1: Mögliche Reaktionen von Amidinen



Wenn auch der letztgenannte Reaktionstyp bei Amidinen selbst noch nicht realisiert wurde, gibt es dennoch bei Imidazolen hierfür ein Beispiel. Imidazole gehören einerseits der Gruppe der elektronenreichen Heteroaromaten¹⁴ an, andererseits kann man sie aber auch formal als cyclische, ungesättigte Amidine betrachten. Es erscheint deshalb gerechtfertigt, in diesem Zusammenhang Untersuchungen von Zimmermann et al.¹⁵ zu erwähnen, die zum ersten Mal die Synthese eines 2.4.5-Trisaryl-imidazoliumiodids **16** durch Oxidation des entsprechenden Imidazols **14** mit Bleidioxid und Iod angeben. Im Gegensatz zu sonstigen Imidazoliumsalzen tragen hier die Stickstoffatome im Ring keine Substituenten.



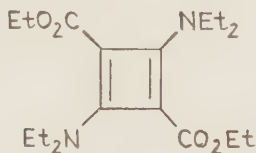
Die Autoren betrachteten **16** als Cyaninfarbstoff. Aus der obigen Betrachtung geht aber hervor, daß man sich **16** auch von einem 1.3-Diazacyclopentadienyl-Kation (**17**) abgeleitet denken kann.



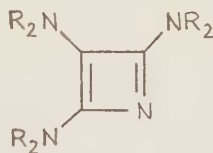
Die überraschende Stabilität und die große Bildungstendenz von **16/17**, die in auffallendem Gegensatz zur Unbeständigkeit der bisher untersuchten Cyclopentadienyl-Salze steht **16,17**, dürfte ihren Grund im Donoreffekt der Dimethylaminophenylreste haben. Bemerkenswerterweise ließen sich entsprechende Triphenylimidazolium-Salze nicht herstellen.

Wie am Beispiel des "push-pull"-substituierten Cyclobutadiens **18**,

das von R.Gompper und G.Seybold erstmals beschrieben wurde^{18,19}, und am Trisalkylaminoazet 19²⁰ gezeigt werden konnte, ist es möglich, hochreaktive antiaromatische Systeme durch polare Substituenteneffekte zu stabilisieren.



18



19

Im Hinblick auf einen Vergleich der Reaktionen von Amidin-Anionen und Amidin-Kationen und der Substituenteneffekte in diesen beiden Substanzklassen war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit,

- a) die Abhängigkeit der Produktverteilung von Substituenteneffekten bei der Alkylierung von Amidinanionen an weiteren Beispielen zu untersuchen und
- b) neue, stabile Azacyclopentadienylium-Salze zu synthetisieren.

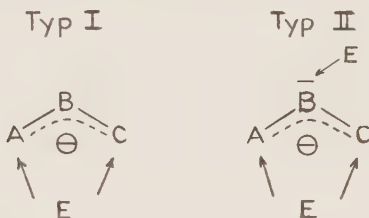
B) A L L G E M E I N E R T E I L

1. Untersuchungen an Amidinanionen

1.1 Allgemeines

Allyl- und Heteroallylanionen der Typen I und II (siehe Schema 2) stellen bedeutende Ausgangsverbindungen für die organische Syntheseplanung dar²¹⁻²³. Verbindungen dieser Art gehören zur Klasse der ambifunktionellen²⁴ (ambidenten²⁵) Systeme, da Reaktionen mit Elektrophilen im allgemeinen jeweils zu mindestens zwei verschiedenen Produkten führen können.

Schema 2: Typen ambifunktioneller Anionen



Bei Typ I treten nur die Atome A und C miteinander in Konkurrenz um das Elektrophil; Typ II symbolisiert eine zusätzliche Reaktionsmöglichkeit am Zentrum B durch das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares.

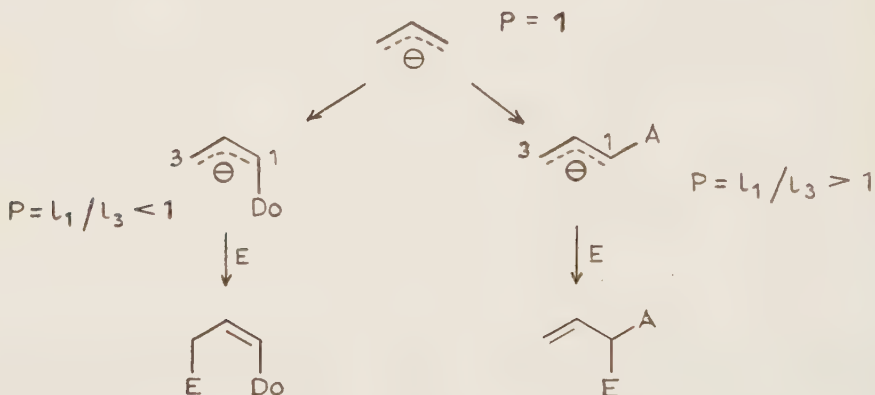
H.H.Vogt konnte an einer großen Zahl donor- und akzeptorsubstituierter Enolat- und Amidationen¹¹ durch Analyse der Alkylierungsprodukte zeigen, daß sich die Substituenteneinflüsse auf das Reaktionsverhalten der ambifunktionellen Anionen in praktisch allen Fällen mit einer Änderung der Ladungsverteilung im elektronischen Grundsystem korrelieren lassen. Zunehmende Ladungsdifferenz, also wachsende Polarität P, zwischen ihnen und dem alkylierenden Agens andererseits fördert die ladungskontrollierte Reaktion. Dies spiegelt sich im dominierenden Angriff auf das Zentrum größter Ladungsdichte wider.

Daraus leitet sich das "Allopolarisierungsprinzip" ab: Bei kinetisch kontrollierten Reaktionen liegt der substituentenbedingten Änderung der Selektivität eine Änderung der Polarität der ambifunktionellen Anionen zugrunde. Als Polaritätsindex dient die relative Ladungsdichte $P = 1_A/1_B$; A und B symbolisieren die potentiellen reaktiven Zentren. Verursacht ein Substituent einen relativ positiveren Wert von P, verstärkt sich die Ladungskontrolle und der elektrophile Angriff am Zen-

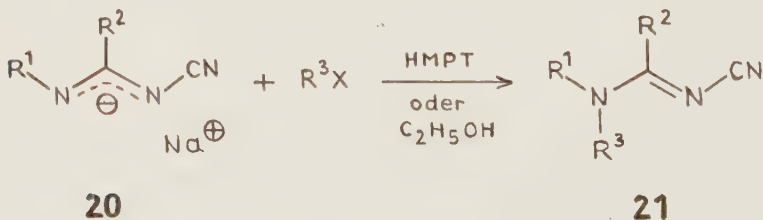
trum der größeren negativen Ladung (A oder B) wird gefördert. Verkleinerung der Polarität (P wird negativer) schwächt das ladungskontrollierende Moment und der Angriff am Zentrum kleinerer negativer Ladung gewinnt an Bedeutung.

1-substituierte Allylanionen reagieren entsprechend der Ladungsverteilung mit Elektrophilen wie in Schema 3 dargestellt.

Schema 3: Elektrophiler Angriff bei substituierten Allylanionen



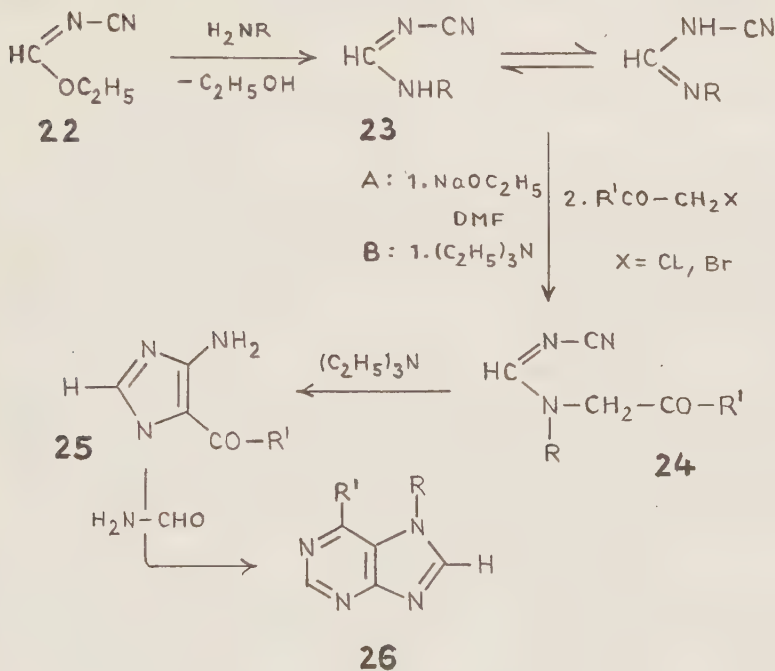
Trotz gleicher Symmetrie verhalten sich Amidinanionen unter dem Einfluß stark elektronenziehender Substituenten in 1-Stellung anders: Das Zentrum 3 trägt hier die größere negative Ladung. Dem entspricht die ausschließliche N³-Alkylierung. (Umsetzung der Natriumsalze der N-Cyan-Formamidine 20^{10,11}).



$R^1 = PhCH_2, iPr, t Bu, 4-H_3CO-C_6H_4, 4-EtCO_2-C_6H_4$
 $R^2 = H; R^3X = MeI, DMS, PhCH_2I$

Die ausschließliche Bildung von 21 konnte präparativ zu einer einfachen Synthese von 4-Amino-5-acyl-imidazolen 25 und Purinen 26 genutzt werden. (vergleiche Schema 4).

Schema 4: Herstellung substituierter Imidazole und Purine aus Cyanformamidinaten

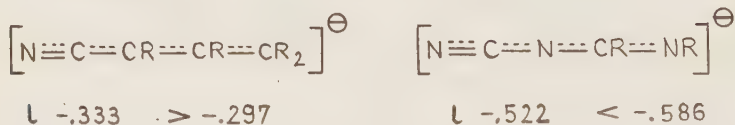


Verringert man die Akzeptorstärke des Substituenten, indem man z.B. die Nitrilfunktion durch einen Carbethoxyrest ersetzt ($\sigma_{\text{CO}_2\text{R}} = 0.45$, $\sigma_{\text{CN}} = 0.66$)²⁶, findet man in geringem Umfang auch eine Alkylierung am N' , doch bedeutet dies immer noch einen starken Gegensatz zum Verhalten der entsprechenden Allylanionen (vergleiche Schema 3).

HMO-Berechnungen²⁷ bestätigen den ungewöhnlichen Effekt, den Akzeptorsubstituenten in 1-Position bei 1,3-Diheteroallylanionen²⁸ hervorgerufen: Nur bei schwachen Akzeptoren besitzt Zentrum 1 die größere negative Ladung. Wird die Akzeptorstärke erhöht, verringert sich die Ladung am Zentrum 1 rascher als am Zentrum 3. Als Folge davon kehrt sich die

Ladungsverteilung um und 3 behält relativ zu 1 mehr negative Ladung. (vergleiche Schema 5). Die Werte von 1 geben die π -Ladungsdichten der darüberstehenden Zentren an²⁷. Alkylierungsergebnisse stehen in Einklang mit der Ladungsverteilung in den Anionen.

Schema 5: HMO-Ladungsdichten von Cyanallyl-Anionen und Cyanformamidi-
nat



Bei der Beurteilung der Alkylierungsergebnisse ist allerdings zu berücksichtigen, daß die N-Atome noch freie Elektronenpaare besitzen und daher die π -Ladungsdichte nicht allein für den Reaktionsverlauf ausschlaggebend sein kann.

Nach dem der Effekt starker Akzeptoren auf die Alkylierung von Amidanionen weitgehend geklärt ist, sollte nun der Einfluß "schwacher" Substituenten studiert werden. Dazu boten sich N-Aryl- bzw. N¹-Aryl-N²-Alkylamide an, in denen der Phenylrest einerseits selbst einen schwachen Akzeptoreffekt besitzt, andererseits Substituenten am Phenylrest ihren Einfluß nur indirekt ausüben.

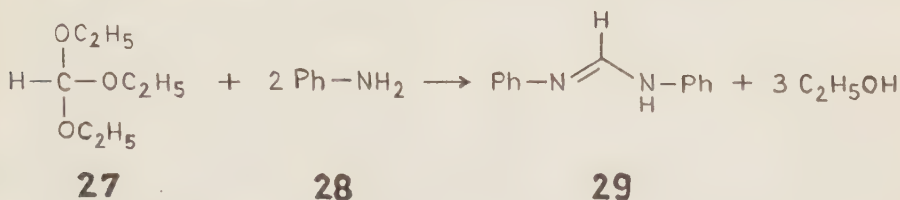
Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob der Übergang von Formamidinen zu Benzamidinen eine Änderung des ambifunktionellen Verhaltens ergibt. Aufschluß über die Beeinflussung des π -Systems einerseits und der freien Elektronenpaare andererseits konnte man schließlich von den Reaktionen von N-Phenylsulfonylformamidinen erhoffen, da dieser Rest vor allem induktiv wirkt⁵⁷⁻⁵⁹

1.2 Unsymmetrische N¹,N²-Diphenylformamide

1.2.1 Synthesen

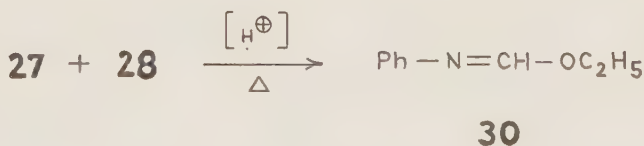
H. Wickelhaus²⁹, R. Walther³⁰ und L. Claisen³¹ fanden bereits im vorigen Jahrhundert, daß die Reaktion von Orthoameisensäureethylester (27) mit Anilin (28) zu N¹,N²-Diphenylformamidin (29) führt. Entgegen der

mechanistischen Vorstellungen von L. Claisen³¹ wird 29 nicht direkt gebildet: Untersuchungen von R. M. Roberts und De Wolfe^{32,33} ergaben vielmehr, daß im ersten Reaktionsschritt N-Phenyl-formiminoester 30 entsteht, der im Folgeprozeß von Anilin nukleophil angegriffen wird, wobei dann 29 entsteht.

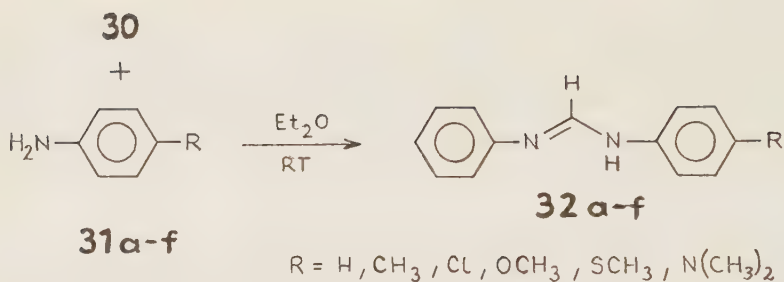


Auf diese Weise können allerdings nur symmetrische Formamidine hergestellt werden. Im Rahmen der geplanten Untersuchungen sollten jedoch vor allem unsymmetrisch substituierte Verbindungen eingesetzt werden. Zur Vermeidung eines zusätzlichen, sterischen Effektes auf die reagierenden Zentren der Amidinanionen war es dabei wichtig, nur p-substituierte N-Aryl-Amidine zu verwenden, weil nur bei ihnen ausschließlich der elektronische Substituenteneffekt zum Tragen kommt.

Den Schlüssel ihrer Synthese lieferte eine bereits beschriebene Reaktion³², mit der es möglich war, den oben bereits erwähnten Iminoester 30 als Ausgangssubstanz gezielt herzustellen. Man setzte hierfür 27 mit einem kleinen Überschuß von 28 in Gegenwart katalytischer Menge Mineralsäure bei höherer Temperatur um und erhielt nach destillativer Aufarbeitung in guten Ausbeuten den Imidsäureester 30.



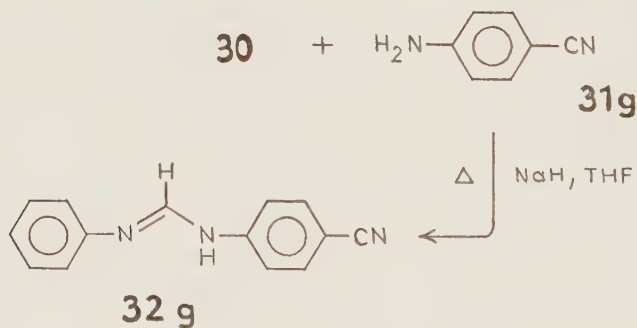
In bekannter Weise³⁴ können von 30 mit aromatischen Aminen in guten Ausbeuten unsymmetrische Diphenylformamidine 32a-f hergestellt werden.



Für schwach basische Aniline eignet sich jedoch dieses Verfahren nicht. Es bilden sich hierbei immer Gemische aus 29 und den symmetrisch substituierten Amidinen. Für diese Erscheinung, die früher auch für p-Toluidin beschrieben wurde und die formal einer Disproportionierung gleichkommt, wurde die Anwesenheit geringer Säurespuren verantwortlich gemacht³⁵.

Das Cyan-Amidin 32g war jedoch herstellbar, indem man ein 1:1 Gemisch aus p-Aminobenzonitril 31g und 30 in Tetrahydrofuran mit einem Äquivalent Natriumhydrid als Base längere Zeit erhitze und dann wässrig aufarbeitete.

Die spektroskopischen Daten von 32a-g sind in Tabelle 1 zusammengestellt.



Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 32a-g in Deuterochloroform zeigen bei 40°C ein Singulett zwischen 8.1 und 8.4 ppm, das dem Formylproton der N-CH=N-Einheit zugeordnet wird. Dies stimmt gut mit früheren Untersuchungen an N¹-Aryl, N²-dimethylamino-formamidinen³⁶⁻³⁸ (7.2-7.5 ppm) überein, wenn man berücksichtigt, daß der Ersatz der Dimethylaminofunktion gegen den weniger basischen Ph-NH-Rest zu einer Tieffeldverschiebung des N-CH=N-Signals führen sollte.

Tabelle 1: Spektroskopische Daten der Formamidine 32

<u>32</u>	R	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)
a	H	3000 1700 1610 1560 1500 810 750	7.20 (m _C , 10H) 8.26 (s, 1H) 9.70 (s, 1H)
b	CH ₃	3000 1670 1600 1500 810 750	2.34 (s, 3H) 7.10 (m _C , 9H) 8.25 (s, 1H) 9.75 (s, 1H)
c	OCH ₃	3000 1690 1600 1500 845 755	3.75 (s, 3H) 7.00 (m _C , 9H) 8.16 (s, 1H) 9.20 (s, 1H)
d	SCH ₃	3100 1665 1615 1600 1490 750	2.45 (s, 3H) 7.10 (m _C , 9H) 8.13 (s, 1H) 9.65 (s, 1H)
e	N(CH ₃) ₂	3100 2900 1675 1600 1500 820 770	2.90 (s, 6H) 7.10 (m _C , 9H) 8.17 (s, 1H) 9.85 (s, 1H)

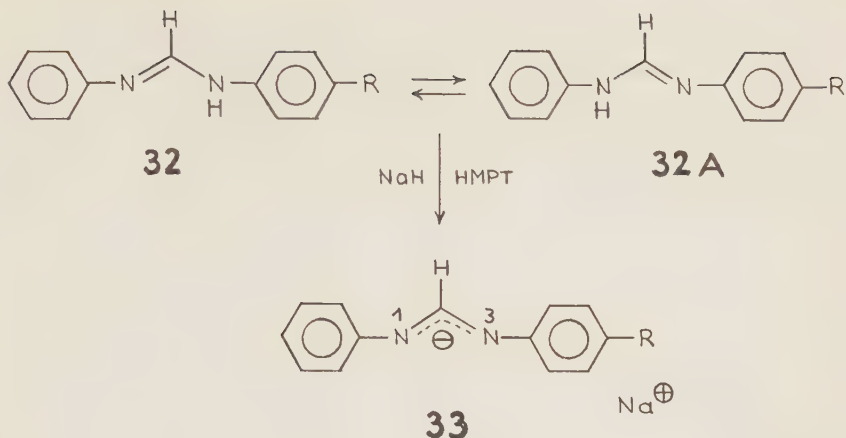
Fortsetzung der Tabelle 1

<u>32</u> R	IR (KBr) γ (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm) J(Hz)
f Cl	3000 1670 1590 1475 810 750	7.10 (m _c , 9H) 8.10 (s, 1H) 9.80 (s, 1H)
g CN	3195 3185 3050 2220 1665 1650 1600 1490 830 750	7.16 (m _c , 7H) 7.73 (d, 2H; 8Hz) 8.38 (s, 1H) 9.60 (s, 1H)

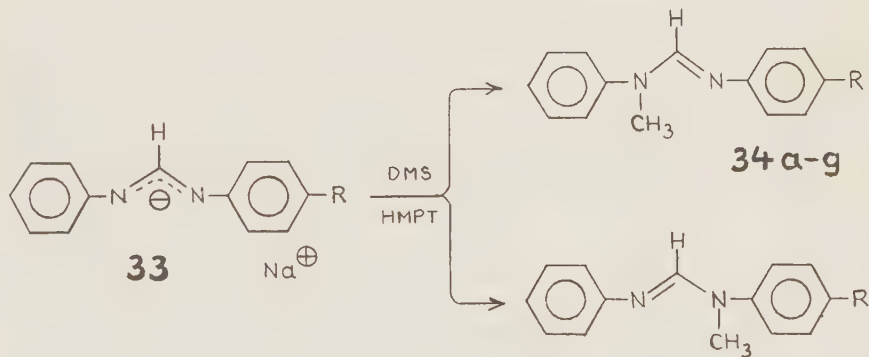
Bei den Amidinen 1-3 ist das Auftreten von NH-Tautomeren bekannt³⁹⁻⁴¹, deren gegenseitige Umwandlung sehr schnell verläuft. Es überrascht deshalb nicht, daß man bei 32a-g für das N-H-Proton ¹H-NMR-spektroskopisch nur ein verbreitertes Singulett zwischen 8.7 und 9.85 ppm findet. Da das Tautomerenverhältnis natürlich keinen Einfluß auf die Alkylierung der Anionen hat, wurde auf weitere Untersuchungen hierzu verzichtet.

1.2.2 Alkylierung der Na-Salze von 32

Zur Deprotonierung von 32a-g mit Natriumhydrid (NaH) und anschließend. Alkylierung der Na-Salze 33 wurde Hexamethylphosphorsäuretrisamid (HMPT) als Lösungsmittel gewählt. Die gute Solvatation von Kationen wie Natriumionen in HMPT¹¹ sollte relativ "freie" Amidinate unter weitgehender Vermeidung von Ionenpaareffekten gewährleisten.



Die Na-Salze 33a-g wurden in 1-molarer Lösung mit Dimethylsulfat (DMS) alkyliert. Bemerkenswert ist, daß die Lösungen der Na-Salze gelb bis grünbraun gefärbt waren. Nach vollständiger Reaktion mit DMS verschwand jedoch die Farbe wieder völlig. Da alle Alkylierungen stark exotherm verliefen, wurde das Reaktionsgefäß durch Wasserkühlung auf 20-25°C gehalten.

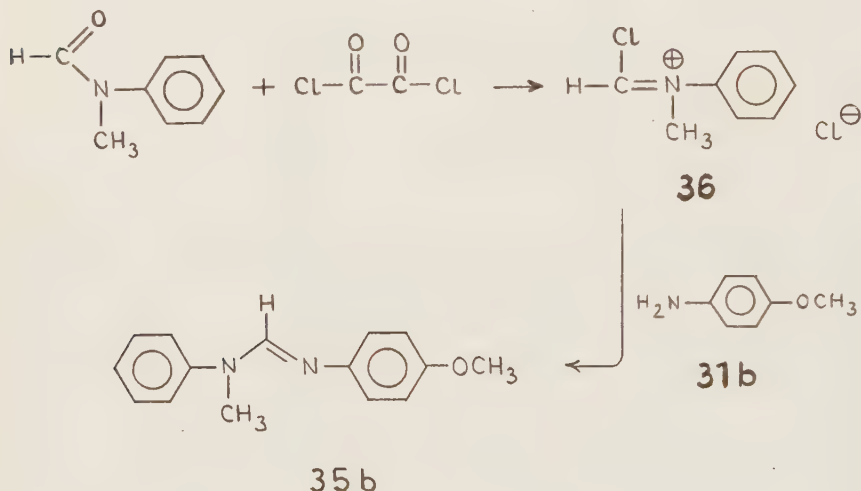


R = H, Cl, CN, OCH₃, N(CH₃)₂, CH₃, SCH₃

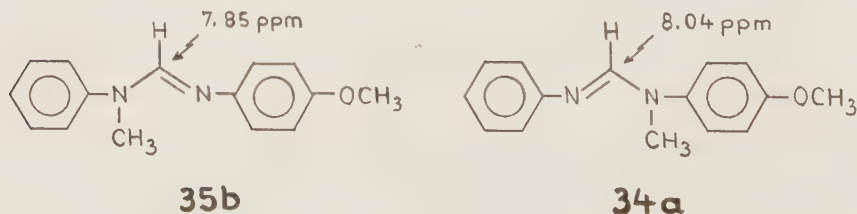
35a-g

Das Gemisch aus 34a-g und 35a-g wurde nicht aufgetrennt, sondern der relative Produktanteil ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Als Maß für die Menge an 34 bzw. 35, die bei der jeweiligen Alkylierung gebildet

wurde, sollte die Integration der beiden N-CH₃-Signale dienen. Ungünstigerweise erhielt man aber statt zweier diskreter Signale in fast allen Fällen nur ein verbreitertes Singulett oder ein gering aufgespaltenes Dublett, dessen relative Signalflächen sich durch Integration nicht ermitteln ließen. Eine brauchbare Information lieferte aber die Auswertung der N-CH-N-Signale. In den Spektren der Produktgemischen traten nämlich jeweils zwei Singulettts im Bereich der N-CH-N-Protonen auf.



Wie eine unabhängige Synthese von **35b** durch Reaktion von **36** mit **31b** ergab, werden die zu beobachtenden Formyl-Signale im Gemisch von **34** und **35** nicht von Rotationsisomeren⁴²⁻⁴⁴ verursacht (siehe die Zuordnung für **35b** und **34a**; wie zu erwarten, erscheint das N-CH-N-Signal von **35b** im Vergleich zu **34a** durch die Konjugation der C=N-Doppelbindung mit dem donorsubstituierten Phenylkern bei höherem Feld), sondern stammen eindeutig von den beiden Produkten **34** und **35**.



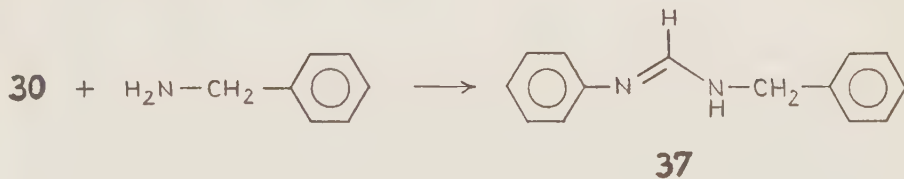
In Tabelle 2 sind die Alkylierungsergebnisse von 33a-g zusammengefaßt.

Tabelle 2: N^1/N^3 -Verhältnis bei der Methylierung von 33 und charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 34 und 35

<u>33</u>	R	N^1/N^3 rel.Ausb.	$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm; CDCl_3)			
			$N^1\text{-CH}_3$ (<u>34</u>)	$N^3\text{-CH}_3$ (<u>35</u>)	$\text{CH}_3\text{-N}^1\text{-CH}$	$\text{CH}_3\text{-N}^3\text{-CH}$
e	NMe_2	0.8	3.43	3.39	8.10	7.90
c	OMe	1	3.42	3.38	8.10	7.90
d	SMe	1	3.35	3.35	8.06	8.00
b	Me	1	3.39	3.39	7.95	7.91
a	H	1	3.33	3.33	7.93	7.93
f	Cl	1	3.40	3.40	7.96	7.96
g	CN	0.7	3.40	3.40	8.20	8.06

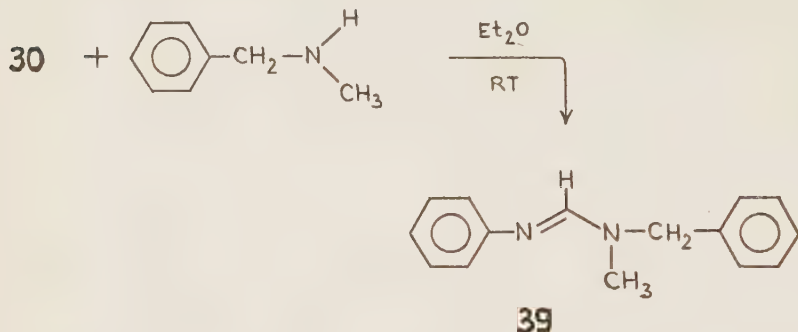
1.2.3 Alkylierung des Natriumsalzes von N^1 -Phenyl- N^2 -benzylformamidin (38)

Auf dem bereits erwähnten Weg war auch das Amidin 37 in guter Ausbeute aus 30 und Benzylamin erhältlich. 38 unterscheidet sich von 32 dadurch, daß bei 38 nur mehr ein Phenylring mit dem geladenen Teil des Moleküls in Konjugation treten kann. Der Benzylrest an N^2 sollte sich etwa wie eine Methylgruppe verhalten und auf die Ladungsverteilung im Anion 38 nur sehr geringen Einfluß nehmen⁴⁵. Deshalb konnte man erwarten, daß aus dem Alkylierungsergebnis von 38 Rückschlüsse auf das polarisierende Verhalten des Phenylrestes im Anion gezogen werden könnten.

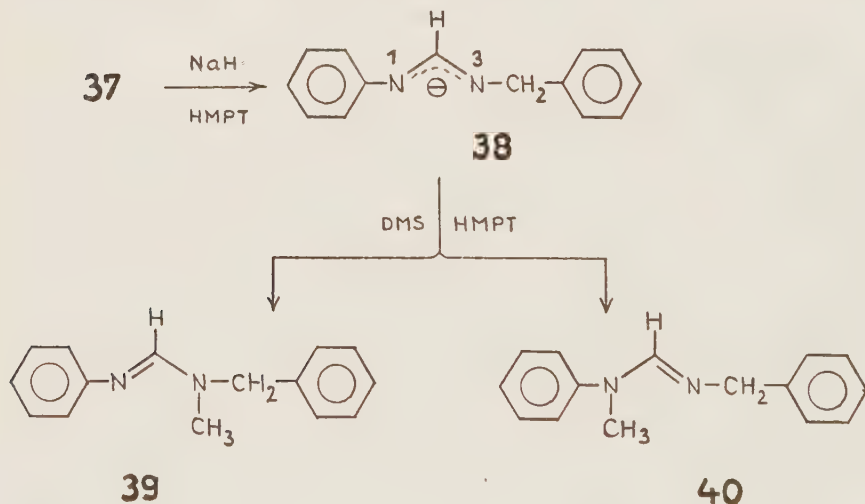


Obwohl bei den Produkten eine eindeutige Unterscheidbarkeit der N-CH_3 -Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erwarten war, wurde zum Vergleich eines der möglichen Produkte (39) unabhängig synthetisiert. 39 ent-

stand bei der Reaktion von 30 mit N-Methyl-benzylamin.



Einwirkung von NaH auf 37 ergab eine brombeerfarbene Lösung (Na-Salz 38), deren Färbung bei Zugabe von DMS sofort wieder verschwand.



Nach Aufarbeitung wurde der relative Anteil von 39 und 40 wieder spektroskopisch und durch Vergleich mit der authentischen Probe von 39 bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: N^1/N^3 -Verhältnis der Alkylierung von 38; wichtige 1H -NMR-Daten von 39 und 40

	N^1/N^3 rel.Ausb.	1H -NMR (δ , ppm; $CDCl_3$)		
		N^1-CH_3	N^3-CH_3	$N-CH-N$
<u>39</u>			2.78	7.55
<u>40</u>	0.5	3.23	2.78	7.55 7.86

1.3. Untersuchungen an N-Phenyl-benzamidinen

1.3.1 Synthese der Benzamide 41a-e

Vogt konnte am Beispiel der Alkylierung von Enolationen zeigen, daß auch Substituenten in 2-Stellung das O/C-Verhältnis beeinflussen. Da dies für Amidinanionen sinngemäß ebenso gelten sollte, beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Synthese und den Alkylierungen von Benzamidinderivaten. Dabei werden zwei Gruppen von Verbindungen betrachtet. Zuerst wird der Einfluß von para-substituierten Phenylresten in 1-Position des Amidins untersucht, wobei in 2-Stellung der Phenylrest unverändert bleibt. Im zweiten Abschnitt wird die Änderung der Reaktivität studiert, die sich durch Variation von Substituenten in 4-Stellung des Benzamidins ergeben.

Als brauchbare Methode für die Herstellung der Amidine 41 erwies sich ein Synthesevorschlag von Singh und Collins⁴⁵, die Benzonitril(42) mit Anilin in Dimethylsulfoxid (DMSO) in Gegenwart von Natriumhydrid zum Amidin 41a umsetzten. Mit anderen aromatischen Aminen fallen die Produkte 41b-e als farblose Blättchen an.

1.3.2 Herstellung 4-substituierter N-Phenyl-benzamide 41f-i

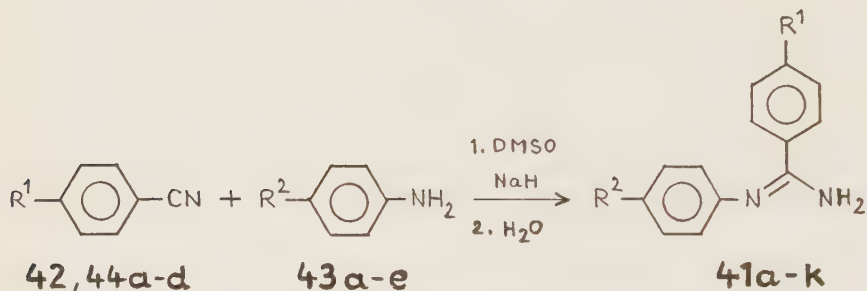
Nach dem beschriebenen Verfahren können auch solche Benzamide synthetisiert werden, die in 4-Stellung des Benzamidinteils einen Rest R (Cl, Br, OCH_3 und CN) tragen. Man geht dabei von Anilin und para-substituierten Benzonitrilen 44a-d aus, die in DMSO mit Natriumhydrid zu den Amidinen 41f-i reagieren.

1.3.3 Herstellung eines zweifach-substituierten Benzamidins 41k

Schließlich kann aus 43e und 44a das Benzamidin 41k erhalten werden,

das in 1-Stellung einen Akzeptorrest und in 2-Stellung einen Donorrest enthält..

Tabelle 4 faßt die wesentlichen spektroskopischen Daten von 41 zusammen.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCH}_3, \text{CN}$

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{COCH}_3, \text{CN},$

$\text{R}^2 = \text{H}$

$\text{R}^1 = \text{CN}, \text{R}^2 = \text{OCH}_3$

Tabelle 4 : Spektroskopische Daten der Benzamidine 41a-k

<u>41</u>	R^1	R^2	IR (KBr) ν (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)
a	H	H		4.85 (s, 2H) 7.25 (m_c , 10H)
b	OCH_3	H	3200 3050 1640 1595 1500	3.78 (s, 3H) 4.92 (s, 2H) 6.90 (s, 5H) 7.42 (m_c , 3H) 7.82 (m_c , 2H)
c	Cl	H	3350 3050 1630 1600 1500 820 780	4.90 (s, 2H) 6.80- 7.80 (m, 9H)

Tabelle 4: Fortsetzung von S.18

<u>41</u>	R ¹	R ²	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)
d	COCH ₃	H	3200 1650 1550 830 785	2.57 (s, 3H) 4.90 (s, 2H) 7.0 - 8.10 (m, 9H)
e	CN	H	3100 2950 2200 1650 1600 1500 835 780	5.16 (s, 2H) 6.93 - 7.85 (m, 9H)
f	H	OCH ₃	3300 3120 2820 1630 1610 1590 1565 1520 1485 845 730	3.76 (s, 3H) 4.76 (s, 2H) 6.76 - 7.76 (m, 9H)
g	H	Cl	3460 3310 3050 1620 1590 1555 1485 830 760	4.80 (s, 2H) 6.80 - 7.80 (m, 9H)

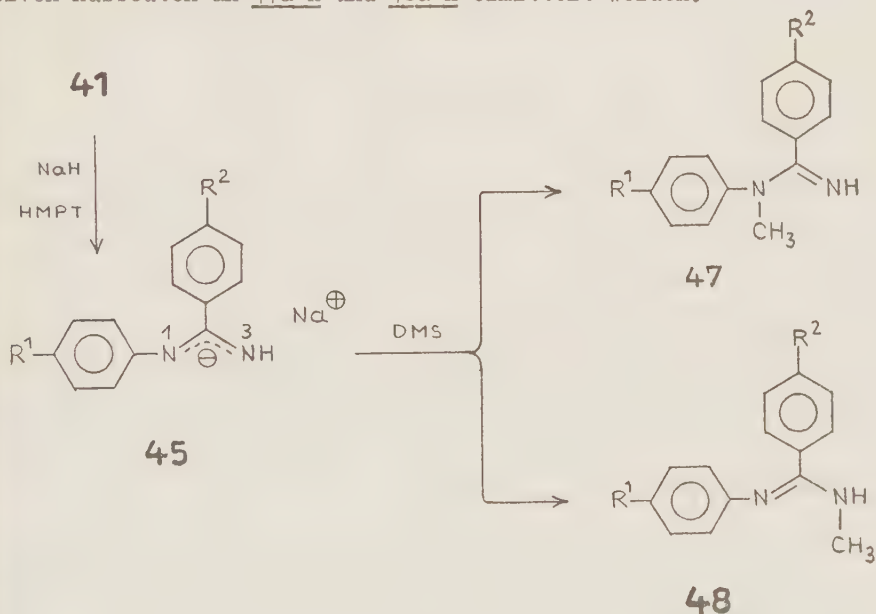
Tabelle 4: Fortsetzung von S.19

<u>41</u>	R ¹	R ²	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)
h	H	Br	3460 3310 3050 1620 1595 1560 1490 830 760	4.86 (s, 2H) 6.86- 7.80 (m, 9H)
i	H	CN	3490 3320 3060 2225 1650 1620 1590 1560 1480 830 770	4.86 (s, 2H) 6.86- 8.03 (m, 9H)
k	CN	OCH ₃	3500 3360 3050 2840 2220 1640 1600 1590 1560 1520 1490 810 740	3.90 (s, 3H) 4.93 (s, 2H) 7.00 (m _C , 4H) 7.66 (m _C , 4H)

1.3.4 Alkylierung der Na-Salze 45 der Benzamidine 41

Die Deprotonierung der Benzamidine 41 liefert unter Standardbedingungen (s. exp. Teil) goldgelbe Lösungen der Salze 45, die mit DMS umgesetzt wurden. Nach Aufarbeitung wurde die Produktzusammensetzung ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt (vgl. 1.2.2)

Als Vergleichssubstanz wurde das trisubstituierte Benzamidin 47a - ein mögliches Isomeres der Alkylierung von N-Phenyl-benzamidin (41a)- ausgewählt. Man erhält 47a nach einer bekannten Vorschrift⁴⁶ aus 42 und N-Methylanilin (46) mit Aluminiumtrichlorid als Katalysator. Das ^1H -NMR-Spektrum von 47a zeigt ein Singulett der N-CH₃-Gruppe bei $\delta = 3.3$ ppm. Mit Hilfe dieses Signals konnten im Vergleich die relativen Ausbeuten an 47a-k und 48a-k ermittelt werden.



In Tabelle 5 sind die N¹/N³-Verhältnisse und die chemischen Verschiebungen der N-CH₃-Signale zusammengestellt. N¹ symbolisiert das Stickstoffatom, das an den para-substituierten Phenylrest gebunden ist.

Tabelle 5: N¹/N³-Verhältnisse bei der Alkylierung von 45a-k; chemische Verschiebungen der N-CH₃-Signale

<u>45</u>	rel. Ausb. N ¹ /N ³	¹ H-NMR (δ, ppm; CDCl ₃)	
		N ¹ -CH ₃ (<u>47</u>)	N ³ -CH ₃ (<u>48</u>)
a	0.33	3.36	2.96
b	0.43	3.26	2.90
c	0.17	3.26	2.90
d	0.11	3.08	2.91
e	0.11	3.11	2.93
f	0.43	3.40	2.97
g	0.42	3.35	2.85
h	0.33	3.38	2.91
i	0.17	3.60	2.93
k	0.66	3.06	2.93

Die N-CH₃-Signale von 47 lagen in fast allen Fällen als schwach aufgespaltene Dubletts vor. Dieser Befund ist wahrscheinlich Ausdruck einer Rotationsbarriere um die C-N-Einfachbindung, wie sie auch bei anderen, trisubstituierten Benzamidinen schon beobachtet wurde^{42,47-50}.

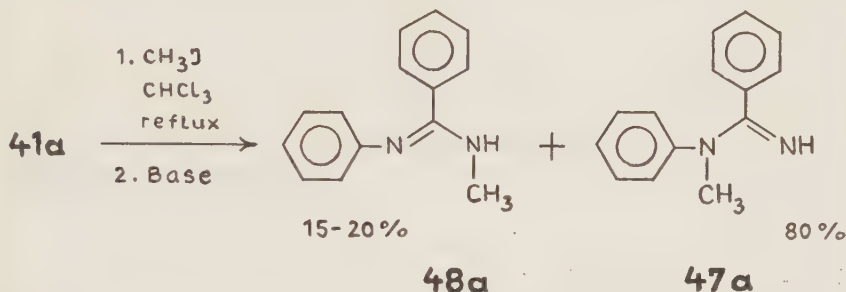
Bemerkt werden muß an dieser Stelle auch, daß bei allen Alkylierungen von 45 Nebenprodukte in geringer Menge auftraten. Es dürfte sich dabei um methylierte Anilinderivate handeln, die durch Alkylierung von Zerfallsprodukten der Na-Salze entstanden sein könnten.

1.3.5 Reaktion von 41a mit Methyljodid

Bisher waren immer Amidinanionen kinetisch kontrolliert mit Dimethylsulfat umgesetzt worden. Am Beispiel des Amidins 41a wurde auch untersucht, ob sich das Produktbild ändert, wenn 41a zuerst zum Amidiniumion alkyliert und anschließend erst zum neutralen Amidin deprotoniert wird. Nach Erhitzen von 41a mit Methyljodid in Chloroform (16h) erhält man nach Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge ein Gemisch von 47a und 48a. Die Ausbeuten unterscheiden sich deutlich von denen bei der Alkylierung des Anions. Wie man schon früher⁵¹⁻⁵⁵ beobachtete, erfolgt der elektrophile Angriff auf Amidine überwiegend am Imino-Stickstoff. Entgegen anderer Untersuchungen⁵⁶ fand Pyman⁵³, daß 41a mit Methyljodid in 83% Ausbeute N-Phenyl-N-methyl-benzamidin (47a) liefert und als Nebenprodukt (0.55%) auch das Isomere 48a entsteht. Unsere Er-

gebnisse stimmen damit insofern gut überein, als die Ausbeute an 47a ebenfalls 80% beträgt. Die Menge an 48a lag allerdings zwischen 15 und 20%.

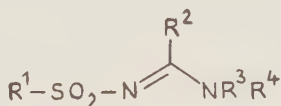
Dieses Beispiel zeigt, daß es bei Benzamidinen in Abhängigkeit von der Struktur der Ausgangsverbindungen möglich ist, die Reaktivität gegenüber Elektrophilen entscheidend zu verändern, je nachdem, ob man vom Amidin oder seinem Metallsalz ausgeht.



1.4 N-Phenylsulfonyl-Formamidine

1.4.1 Allgemeines

Seit den Arbeiten Tosolini's⁵⁷ zog die Struktur der disubstituierten N-Sulfonyl-Amidine immer wieder das Interesse⁵⁸⁻⁶² auf sich. Zu den wichtigsten Ergebnissen zählt dabei die Erkenntnis, daß im Tautomeriegleichgewicht die Form stark bevorzugt wird, die sich durch eine Sulfonyliminostruktur auszeichnet (49:R³=H).



49

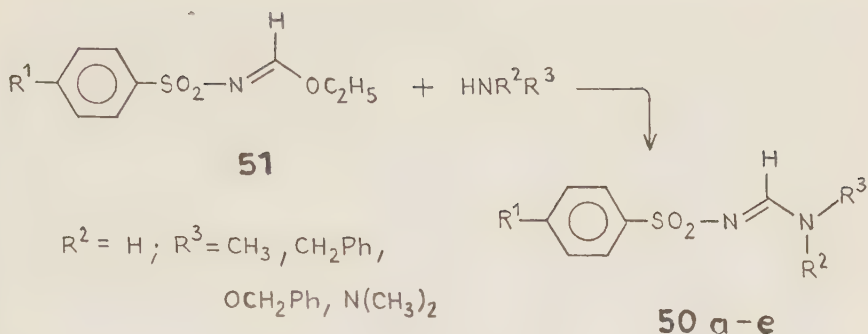
Die Rotation um die C-NR³R⁴-Bindung ist behindert⁶². Zwei Ursachen sind nach Meinung der Autoren hierfür verantwortlich. Zum einen erfährt die freie Drehbarkeit der NR³R⁴-Gruppe um die C-N-Bindung durch die Ausbildung intra- und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen eine Einschränkung. Zum andern führt die Kombination einer funktionellen Gruppe mit (+)M-Effekt (NR₂) und einer R-SO₂-Funktion mit (-)M-Effekt zu

einer mesomeren Beteiligung des freien Elektronenpaares der Aminogruppe⁶³, die zum Entstehen einer partiellen Doppelbindung beiträgt. Daß tatsächlich die S-O-Bindung an der Mesomerie der Amidineinheit teilnimmt, zeigen IR-spektroskopische Untersuchungen, wonach die symmetrische und antisymmetrische Schwingung weit außerhalb des normalen Bereichs^{64,65} von $1350-65\text{ cm}^{-1}$ bzw. $1150-1170\text{ cm}^{-1}$ auftreten. Sulfonylamidine weisen im allgemeinen Banden auf, die in das Gebiet von $1290-1350\text{ cm}^{-1}$ bzw. $1125-55\text{ cm}^{-1}$ verschoben sind⁵⁷. Man muß deshalb davon ausgehen, daß neben dem induktiven Effekt der SO_2 -Gruppe auch ihr mesomere eine bedeutende Rolle spielt, obwohl dies von verschiedenen Autoren bestritten wird⁶⁶⁻⁶⁸. Experimentelle Hinweise für die Konjugation zwischen einem Carbanionzentrum und der SO_2 -Gruppe erhielt G. Heywang⁶⁹ bei der Silylierung sulfonylstabilsierter Carbanionen, die ausschließlich O-Silylierung an der SO_2 -Gruppe ergab. Diese Arbeiten zeigten auch, daß Sulfonylreste im Sinne starker Akzeptoren das ambifunktionelle Verhalten von Enolaten zu beeinflussen vermögen.

Es war deshalb interessant, diese konjugativen Eigenschaften der SO_2 -Gruppe auch bei Amidinanionen zu prüfen, zumal andere Reste mit großer Akzeptorstärke¹¹ zu einer hohen N^3 -Selektivität führten. Zu diesem Zweck wurden N^1 -Phenylsulfonylformamide synthetisiert, die am N^2 einen Rest tragen, der Donor-oder Akzeptoreigenschaft aufweist.

1.4.2 Donorsubstituierte N-Phenylsulfonylformamide 50

N^2 -Alkyl oder allgemein N^2 -donorsubstituierte Amidine 50 sind präparativ leicht zugänglich, wenn man analog zu Kapitel 1.2.1 vom entsprechenden N^1 -Phenylsulfonylformiminoester 51a,b⁵⁷ ausgeht. 51 wird aus Benzolsulfonamid oder Toluolsulfonamid und Orthoameisensäureester gewonnen. Reaktion von 51 mit primären oder sekundären aliphatischen Aminen liefert die Amidine 50a-e in Form farbloser, kristalliner Produkte in Ausbeuten zwischen 40 und 87%.



Lediglich das Amidin 50f wurde aus Benzolsulfonamid und dem Imino-
ester 52 synthetisiert.

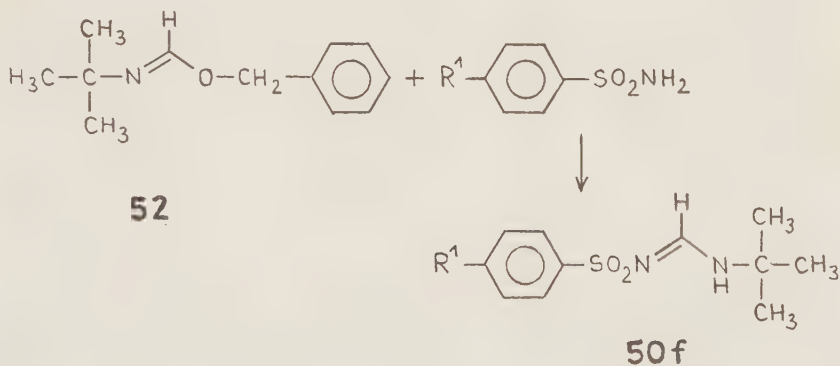


Tabelle 5: Spektroskopische Daten der Amidine 50

<u>50</u>	R ¹	R ²	R ³	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)
a	H	CH ₃	H	3400 3050 2900 1600 1550 1490 1290 1160	2.78 2.83 (2s, 3H) 7.63 (m _C , 3H) 7.86 (m _C , 2H) 8.23 8.30 (2s, 1H) 8.83 (s, 1H)

Tabelle 5: Fortsetzung von S.25

<u>50</u>	R ¹	R ²	R ³	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)
b	H	CH ₂ Ph	H	3250 3190 3040 2960 1710 1600 1570 1490 1270 1140 730	4.53 (s, 2H) 7.30- 8.00 (m, 10H) 8.20 (s, 1H) 8.90 (s, 1H)
c	H	CH ₂ Ph	CH ₃	3050 2900 1610 1600 1500 1300 1160 755	2.90 3.00 (2s, 3H) 4.50 4.65 (2s, 2H) 7.30 (m _C , 8H) 7.16 (m _C , 2H) 8.31 8.50 (2s, 1H)
d	CH ₃	OCH ₂ Ph	H	3220 3090 1640 1590 1490 1330 1160 730	5.00 (s, 2H) 7.10 (s, 1H) 7.33 - 7.96 (m, 11H)

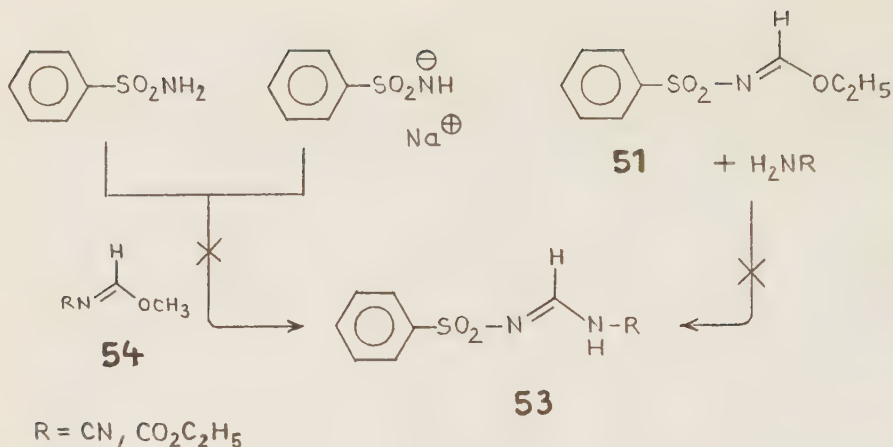
Tabelle 5: Fortsetzung von S. 26

<u>50</u>	R ¹	R ²	R ³	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)
e	H	N(CH ₃) ₂	H	3250 3060 2840 1645 1600 1480 1280 1150 750	2.65 (s, 6H) 7.36- 7.96 (m, 5H) 8.26 (s, 1H) 8.50 (s, 1H)
f	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	3250 2900 1650 1600 1500 1270 1150 760	1.36 (s, 9H) 2.40 (s, 3H) 7.20- 7.70 (m, 4H) 8.16 (s, 1H) 8.40 (s, 1H)

Die ¹H-NMR-Spektren von 50 zeigen Singulets der N-CH-N-Protonen. Ausnahmen stellen 50a und 50c dar, die in diesem Bereich zwei Signale aufweisen, die durch Rotationsisomere verursacht sein dürften. Die IR-Frequenzen der SO₂-Schwingungen liegen im Bereich, die auch für andere Sulfonylformamidine gefunden wurden⁵⁷.

1.4.3 Akzeptorsubstituierte N-Phenylsulfonylformamidine 53

Alle Versuche, die doppelt akzeptorsubstituierten Sulfonylformamidine 53 herzustellen, blieben ohne Erfolg. Weder die Reaktion von Benzolsulfonamid oder dessen Na-Salz mit dem Iminoester 54 noch die Umsetzung von 51 mit Cyanamid oder Urethan führten zu den gewünschten Produkten. Im letzteren Fall wurde nur Benzolsulfonamid isoliert.



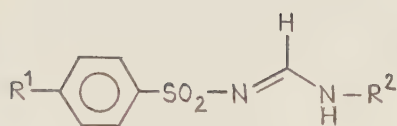
1.4.4 Alkylierungsergebnisse

Die Amidine **50** wurden in die Natrium-Salze **55** übergeführt und diese mit DMS methyliert. Die Produkte wurden mit Diethylether abgetrennt und ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert.

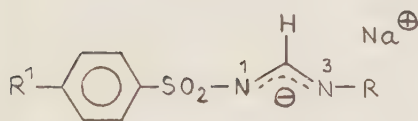
Die Produktanalyse (vgl. Tabelle 6) zeigt, daß der Angriff des Elektrophils ausschließlich am N^3 erfolgt ist (im Rahmen der NMR-Meßgenauigkeit).

Tabelle 6: N^3/N^1 -Verhältnisse bei der Alkylierung von **55a-e** und charakteristische ^1H -NMR-Daten der Produkte

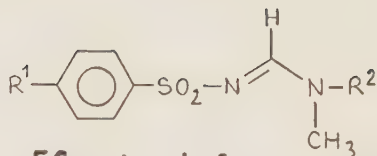
<u>56</u>	rel. Ausb. N^3/N^1	^1H -NMR (δ , ppm; CDCl_3) $\text{N}^3\text{-CH}_3$
a	> 30	3.00 / 3.13
b	> 30	2.86 / 3.02
d	> 30	3.05
e	> 30	2.35
f	> 30	2.97
g		3.45 (NMe_3^+)



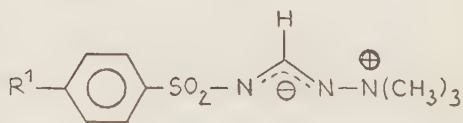
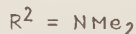
50 a, b, d-f



55



56 a, b, d-f

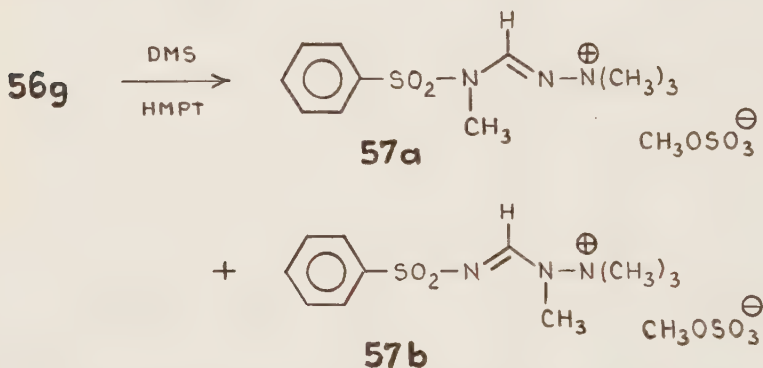


56g

Eine Ausnahme bildet 55f, das nur zu 10% am N^3 reagiert. Die Dimethylaminogruppe tritt mit dem Amidinanion in Konkurrenz und führt in 90% Ausbeute zum mesoionischen, etwas hygroskopischen Ammonio-amidinat 56g. Synthese und Eigenschaften ähnlicher Ammonio-amidinats sind vor kurzem auch von R.F.Smith et al.⁷⁰ beschrieben worden.

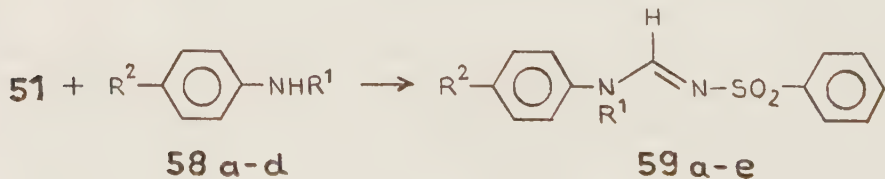
Da 56g einem Amidinanion strukturell gleichzustellen ist, sollte es im Prinzip nochmals alkylierbar sein, auch wenn der Phenylsulfonylrest und die Trimethylammoniofunktion als Elektronenakzeptoren zu einer beträchtlichen Desaktivierung des Systems führen. Die extreme Stabilisierung der negativen Ladung bei Verbindung 56g äußert sich, wie erwartet, in einer geringen Reaktivität gegenüber DMS. So erfolgt unter Standardbedingungen ausschließlich Alkylierung des Lösungsmittels. Um diese unerwünschte Reaktion zurückzudrängen, wurden weitere Versuche bei tieferer Temperatur (0°C) und verlängerter Reaktionszeit (2h) durchgeführt. Die Nebenreaktion mit HMPT konnte so weitgehend reduziert wer-

den. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum kann man entnehmen, daß zwei Methylierungsprodukte entstanden sind, deren N-CH_3 -Signale durch die positive Ladung der Ammonio-Gruppe relativ zu 56a-f tieffeldverschoben sind. Durch die gleichzeitige Anwesenheit der Signale von methyliertem HMPT gestaltete sich die Identifizierung der Produkte schwierig. Wahrscheinlich dürften 57a und 57b etwa im gleichen Verhältnis entstanden sein.



1.4.5 Synthese und Alkylierung von substituierten N^1 -Phenylsulfonyl- N^2 -aryl-formamidinen

Wie im Fall der Diphenylformamide 32 war es auch hier das Ziel, den elektronischen Effekt eines para-Substituenten am Arylrest auf die Selektivität der Amidinat-Alkylierung zu studieren. Man erhält entsprechende Systeme in Ausbeuten zwischen 55 und 88%, wenn man analog 1.4.2 den Formiminoester 51 mit primären oder sekundären aromatischen Aminen zur Reaktion bringt, die in 4-Stellung substituiert sind.



$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{OCH}_3, \text{H}, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{CN}$

59 e : $\text{R}^1 = \text{CH}_3; \text{R}^2 = \text{H}$

Tabelle 7 gibt eine Übersicht über wichtige physikalische Daten der Verbindungen 59.

Tabelle 7: Spektrale Daten der Amidine 59

<u>59</u>	R ¹	R ²	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR δ (ppm) J (Hz)
a	H	H	3400 3100 3000 1670 1600 1500 1300 1155 760	7.43 (m _c , 5H) 7.73 (m _c , 3H) 7.95 (m _c , 2H) 8.40 (s, 1H) 8.71 (s, 1H) (D ⁶ -DMSO)
b.	H	CO ₂ C ₂ H ₅	3100 2950 1725 1650 1610 1595 1485 1275 1160 800 770	1.36 (t, 3H) 8 4.35 (q, 2H) 8 7.61 (m _c , 9H) 8.76 (s, 1H) 8.83 (s, 1H) (CDCl ₃)
c	H	CN	3290 3190 2220 1640 1300 1150 800 730	7.60 (m _c , 9H) 8.35 (2s, 1H) 8.90 (2s, 1H) (CDCl ₃ , D ⁶ -DMSO 1:1)

Tabelle 7: Fortsetzung von S.31

<u>59</u>	R ¹	R ²	IR (KBr) ν̄ (cm ⁻¹)	¹ H-NMR δ (ppm) J (Hz)
d	H	OCH ₃	3400 1665 1600 1540 1310 1170	3.80 (s, 3H) 7.55 (m _c , 9H) 8.73 (s, 1H) 10.50 (s, 1H) (CDCl ₃ , D ⁶ -DMSO 1:1)
e (p-CH ₃ - C ₆ H ₄)	CH ₃	H	1610 1580 1495 1300 1150 770 815	2.36 (s, 3H) 3.40 (s, 3H) 7.26 (m _c , 7H) 7.83 (d, 2H; 8Hz) 8.51 (s, 1H) (CDCl ₃)

Die Deprotonierung der Verbindungen 59a-d und die Methylierung der entstandenen Natrium-Salze 60a-d zu 61 bzw. 62 ergab die in Tabelle 8 dargestellte Produktverteilung, die ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt wurde. Als Vergleichssubstanz diente die Verbindung 59e (62; R²=H).

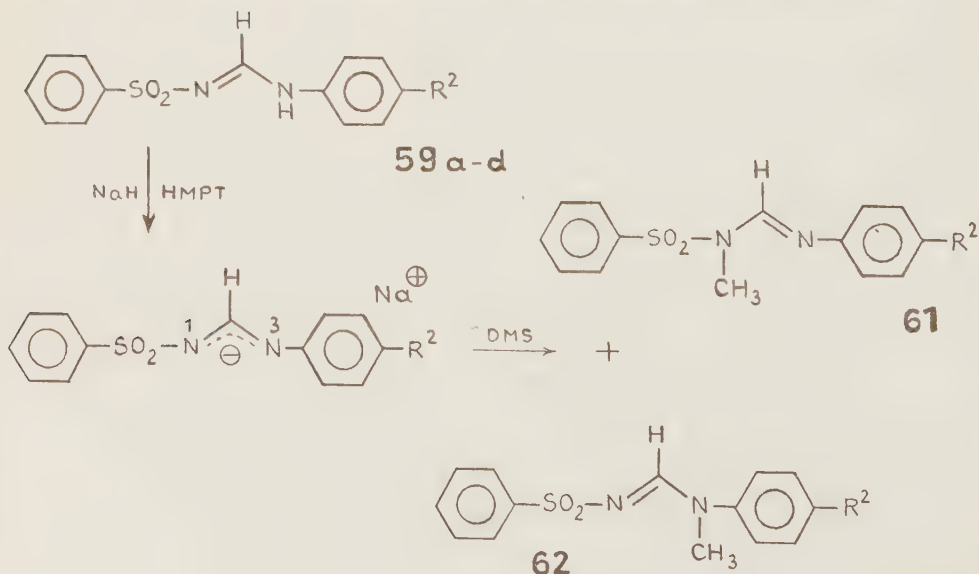


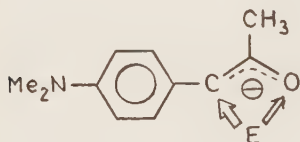
Tabelle 8: N^3/N^1 -Verhältnisse bei der Alkylierung von 60a-d und 1H -NMR-Daten von 61 und 62

<u>60</u>	rel.Ausb. N^3/N^1	1H -NMR (σ , ppm; $CDCl_3$)	
		$N-CH_3$ (<u>62</u>)	$N-CH_3$ (<u>61</u>)
a	4	3.43	3.18
b	5.6	3.47	3.17
c	5.6	3.46	3.16
d	7.3	3.37	3.1

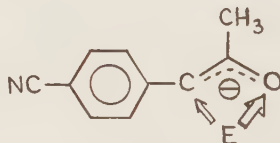
2. Diskussion der Ergebnisse

2.1 Diphenyl-formamidinate

Die Reaktionen von Acetophenon-, Propiophenon- und Phenylacetone-Anionen mit Elektrophilen¹¹ hatten gezeigt, daß das O/C-Verhältnis in hohem Maß von der Natur der Substituenten am Phenylrest bestimmt wird.

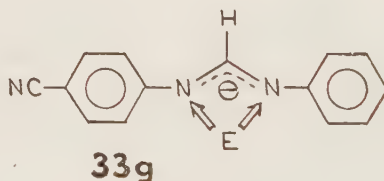
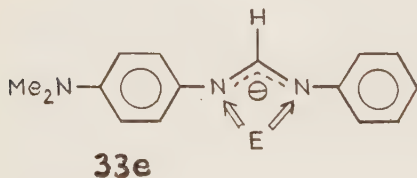


$$Q_o/Q_o = 0.3$$



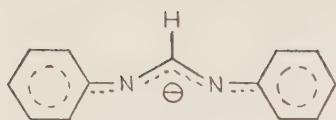
$$1.4$$

Überraschenderweise weicht das N^1/N^3 -Verhältnis bei der Alkylierung der Diphenylformamidinate 33 innerhalb der Meßgenauigkeit praktisch nicht von 1 ab.

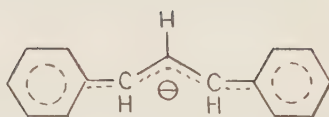


Die geringe Empfindlichkeit des Systems für Substituenteneffekte könnte durch verschiedene Faktoren verursacht werden.

Denkbar wäre, daß die Phenylringe nicht koplanar zum Amidingerüst angeordnet sind und somit die Konjugation zwischen den π -Systemen geschwächt oder ganz unterbrochen ist. Dies erscheint jedoch als unwahrscheinlich, denn die bei der Deprotonierung auftretende Farbreaktion wird auch bei 1.3-Diphenylpropeniden 33A beobachtet und mit der Ausbildung eines delokalisierten π -Systems erklärt⁷¹⁻⁷⁴. Aus Analogiegründen erscheint es daher als gerechtfertigt, eine ähnliche Struktur auch für 33 zu postulieren.



33



33A

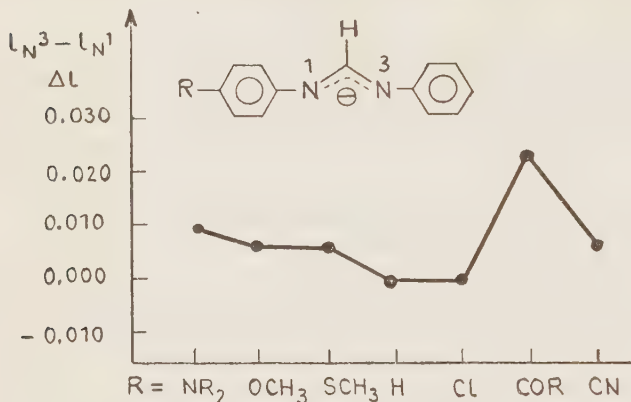
Die Berechnung der π -Gesamtladungsdichten von 33 nach dem HMO-Verfahren⁷⁵ ergibt die in Tabelle 9 zusammengefaßten Daten.

Tabelle 9: HMO- π -Ladungsdichten l von N^1, N^3 -Diphenylformamidinaten

R	l_{N^1}	l_{N^3}	$l_{N^3} - l_{N^1}$	$P = l_{N^3} / l_{N^1}$
NR ₂	-0.443	-0.452	0.009	1.020
OCH ₃	-0.444	-0.450	0.006	1.014
SCH ₃	-0.449	-0.449	0.006	1.014
H	-0.442	-0.442	0.000	1.000
Cl	-0.436	-0.436	0.000	1.000
OR	-0.255	-0.278	0.023	1.090
CN	-0.395	-0.402	0.007	1.018

Wie auch aus Abbildung 1 hervorgeht, schwanken die Ladungsdifferenzen in engen Grenzen.

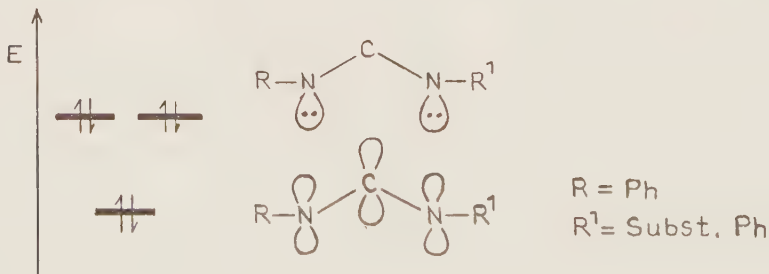
Abbildung 1: Graphische Darstellung der Substituentenabhängigkeit der π -Ladungsdifferenzen Δl in den Anionen 33



Mit Ausnahme der Werte für R=COR stehen die minimalen Ladungsunterschiede Δl und ebenso die fast gleichbleibenden Polaritätsindizes P, die beide auf eine geringe Selektivität schließen lassen, in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen.

Denkbar wäre auch folgende Interpretation: Das höchste π -Molekülorbital des Anions wird durch die Konjugation mit den Phenylresten energetisch soweit abgesenkt, daß die n-Molekülorbitale der Amidinstoffe darüber zu liegen kommen (vgl. Abbildung 2).

Abbildung 2: Relative Lage der höchsten besetzten Molekülorbitale von 33



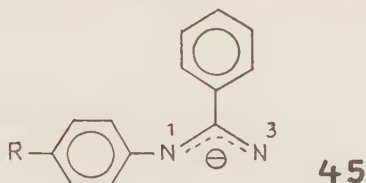
Durch ihre zum π -System orthogonale Orientierung dürften die freien Elektronenpaare von Resonanzeffekten der Substituenten unbeeinflusst bleiben. Sollte diese Annahme zutreffen, würden Elektrophile die freien Elektronenpaare der Formamidinate angreifen. Die π -La-

ungsdichte würde dann ohne große Bedeutung sein.

2.2 N-Phenyl-benzamidine I

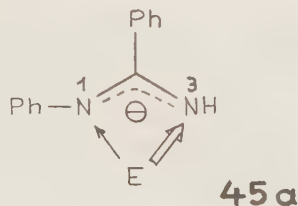
Bereits der Grundkörper, das N-Phenyl-benzamidin 45a, zeigt mit $P = 1.125$ eine deutliche Asymmetrie der Ladungsverteilung (vgl. Tab. 10).

Tabelle 10: HMO- Ladungsdichten l von N-Phenylbenzamidinen I

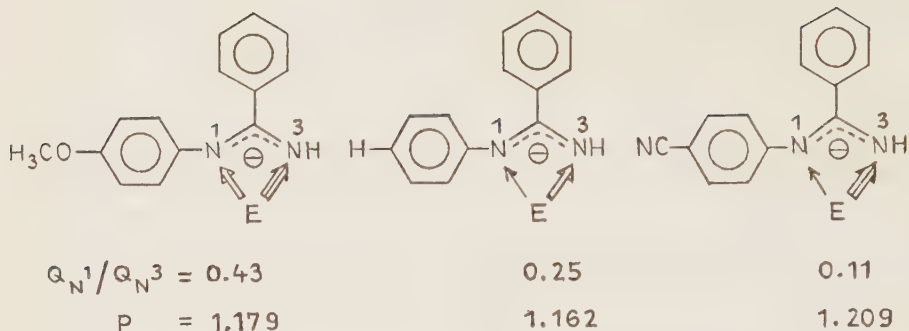


<u>45</u>	R	l_{N^1}	l_{N^3}	$l_{N^3} - l_{N^1}$	$P = l_{N^3}/l_{N^1}$
b	NR_2	-0.485	-0.576	0.091	1.188
	OCH_3	-0.485	-0.574	0.089	1.179
a	H	-0.482	-0.560	0.078	1.162
c	Cl	-0.480	-0.556	0.076	1.158
d	COR	-0.448	-0.526	0.078	1.209

Das N^1/N^3 -Ausbeuteverhältnis von 0.25 bei der Methylierung von 45a spiegelt dies deutlich wider; der unsubstituierte Amidinstickstoff N^3 wird vom Alkylierungsmittel bevorzugt angegriffen.



Dafür können nicht allein sterische Gründe verantwortlich sein, wie die substituierten Amidine 45b-e zeigen, deren N^1/N^3 -Verhältnisse durch Donor- und Akzeptorreste beeinflusst werden.



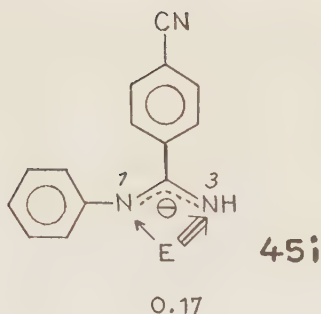
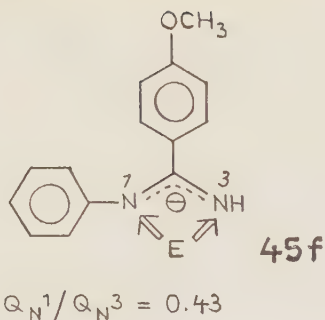
Das experimentell ermittelte Verhalten der Amidinate 45a-e wird im Trend sehr gut durch HMO-Rechnungen⁷⁵ (vgl. Tabelle 10) bestätigt. Donor- und Akzeptorreste vergrößern bzw. verkleinern den Polaritätsindex P im Vergleich zum Grundkörper. .

Aufgrund der vorliegenden Alkylierungsergebnisse läßt sich folgende allgemeinere Gesetzmäßigkeit erkennen:

Bei Benzamidinaten erhöht ein Donorrest am benachbarten oder "phenylog benachbarten" Stickstoffatom N^1 die Ladungsdichte von Benzamidinaten und entsprechend nimmt auch die Alkylierung an diesem Zentrum zu. Dagegen verringert ein elektronenziehender Rest die Ladung am N^1 und damit die relative Ausbeute an N^1 -Alkylierung erheblich im Vergleich zum unsubstituierten N-Phenyl-benzamidinat 33.

2.3. N-Phenyl-benzamidinate II

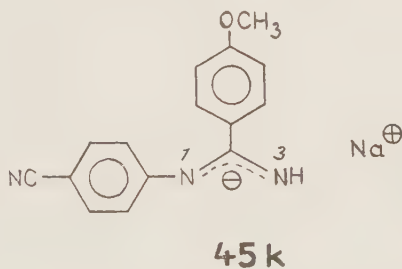
Auch die Variation der Substituenten in 2-Position des Amidinats 45 läßt eine Beeinflussung der Produktbildung erkennen. Einführung eines Donorrestes führt zu einer geringfügigen Steigerung der Alkylierung am N^3 . Beim Vorhandensein von Akzeptorresten vermindert sich die relative Ausbeute an N^1 -Alkylierungsprodukt. Die Effekte sind jedoch nicht so groß wie bei den Benzamidinaten I.



2.4

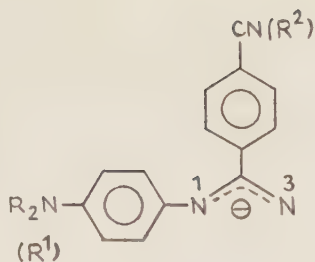
N-Phenyl-benzamidine III

An einem Beispiel wurde auch die Wirkung einer zweifachen Substitution auf die Ladungsverteilung am Amidinanion untersucht. Wie die Formel 45k zeigt, handelt es sich hier um die Kombination eines Donorrestes mit einem Akzeptorrest.



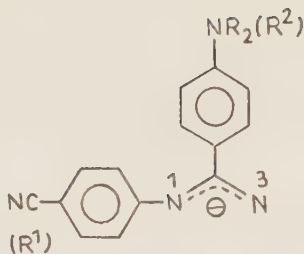
Die Methylierung des Salzes 45k ergibt ein N^1/N^3 -Ausbeuteverhältnis von 0.66. Ein Vergleich mit dem unsubstituierten Grundkörper 45a ($N^1/N^3 = 0.33$) zeigt, daß bei 45k die relative Ausbeute an N^1 -Alkylierung höher ist.

Das Ergebnis von HMO-Rechnungen (vgl. Tabelle 11), das hier kurz diskutiert werden soll, steht dazu allerdings im Widerspruch.



P = 1.260

Typ E



P = 1.304

Typ F

Unter der Annahme, daß sich Substituenteneffekte additiv verstärken, läßt sich die beträchtliche Ladungspolarisierung in E und F wie folgt verstehen: Ein p-Cyan-Rest (R^1) am N-Phenylring verringert bei F zuerst die π -Ladung am N^1 stärker als am N^3 ; wird in einem zweiten Schritt zusätzlich eine Aminogruppe ($R^2 = NR_2$) eingebaut, erhöht sich die Elektronendichte am N^3 mehr als am N^1 . Beide Effekte bewirken also im Fall F eine höhere Ladung am N^3 .

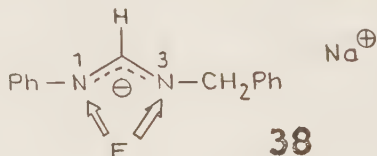
Die Frage, wieso die Polarität von E im Vergleich zu F nicht so stark ausgeprägt ist, läßt sich analog beantworten. Der Donorrest $R^1 = NR_2$ erhöht primär die π -Ladungsdichte am Zentrum N^1 stärker als am Zentrum N^3 . Ein zweiter, elektronenziehender Rest ($R^2 = CN$) verringert die Ladung an N^1 mehr als an N^3 . Die beiden Effekte sind also gegenläufig. Ein kleinerer P-Wert bei E ist die Folge.

Kurz zusammengefaßt zeigen also die Rechnungen, daß auch bei zweifacher Substitution (siehe III A-F) das unsubstituierte N^3 -Atom immer eine höhere π -Ladung besitzt als N^1 und daß eine Donor-Akzeptor-Substitution diesen Trend verstärkt.

Angewendet auf das Amidinat 45k würde man demnach eine Zunahme der N^3 -Methylierung erwarten, verglichen mit dem unsubstituierten N-Phenyl-benzamidinat 45a. Das Experiment, das eine Zunahme der N^1 -Alkylierung erbrachte, steht damit nicht in Einklang. Diese Diskrepanz ist ungeklärt. Auch die Idee der capto-dativen Substitution⁷⁶ bietet keinen plausiblen Ausweg.

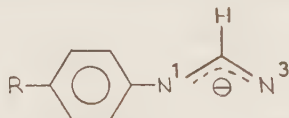
2.5 N-Phenyl-formamidinate

Zum Schluß sei noch kurz auf die Ladungsverteilung bei p-substituierten N-Phenyl-formamidinaten eingegangen. Wie aus der Alkylierung des N¹-Phenyl-N³-benzyl-formamidinats 38 ersichtlich ist ($N^1/N^3 = 0.5$), verringert der Phenylrest im Sinne eines Akzeptors die Ladung des benachbarten N¹-Atoms, so daß N³ bevorzugt methyliert wird.



Weitere, p-substituierte, Beispiele wurden in diesem Zusammenhang nicht untersucht. Anhand von HMO-Rechnungen soll jedoch die zu erwartende Ladungsverteilung verschiedener N-Phenyl-formamidinate beleuchtet werden (vgl. Tabelle 12).

Tabelle 12: HMO-Ladungsdichten l von N-Phenyl-formamidinaten



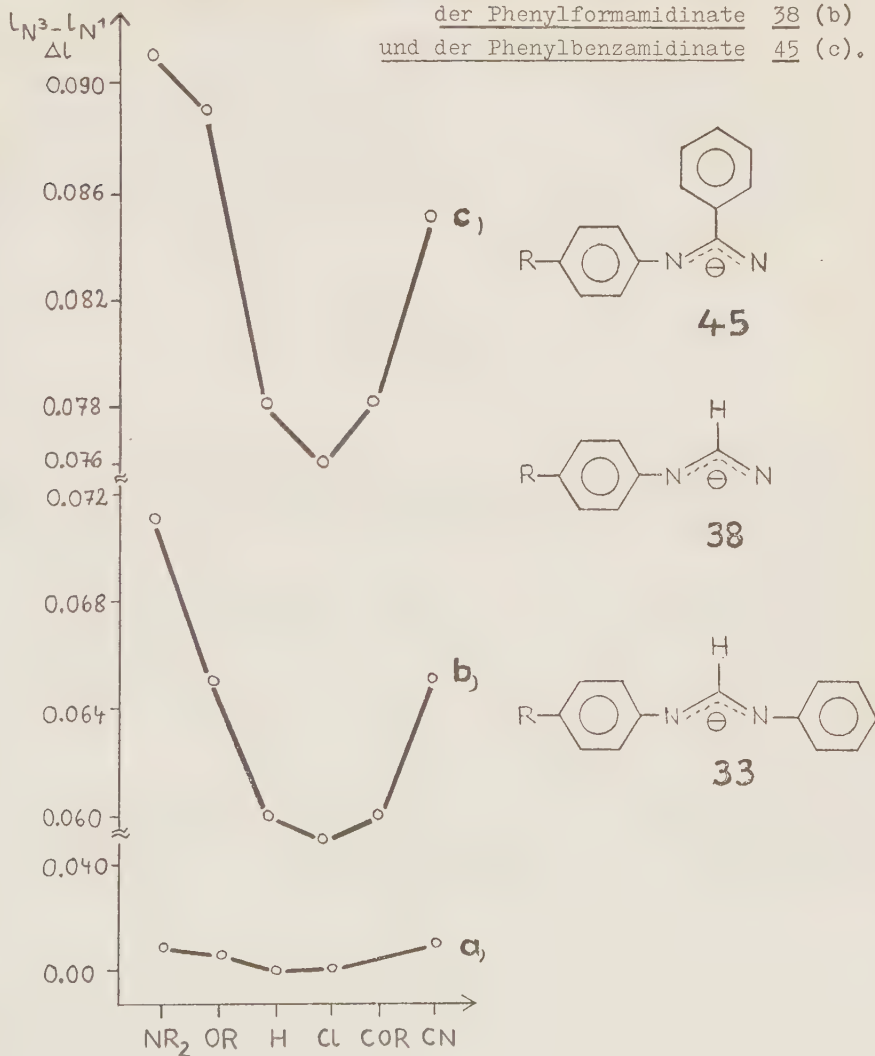
R	l_{N^1}	l_{N^3}	$l_{N^3} - l_{N^1}$	$P = l_{N^3}/l_{N^1}$
NR ₂	-0.484	-0.555	0.071	1.147
OCH ₃	-0.483	-0.548	0.065	1.134
SCH ₃	-0.414	-0.507	0.093	1.220
H	-0.479	-0.539	0.060	1.125
Cl	-0.476	-0.535	0.059	1.124
COR	-0.444	-0.504	0.060	1.161

Ein Blick auf die Ladungsdifferenzen bzw. die Ladungsquotienten P läßt erkennen, daß der Einfluß von p-Substituenten auf die Ladung im π -System auch über einen Phenylring hinweg sich bemerkbar macht. Auffallend ist, wie in Abbildung 3 dargestellt, daß die π -Ladungsdifferenzen bei "schwachen" Akzeptoren ein Minimum durchlaufen. Zunehmende Donor- und Akzeptorstärke bewirkt eine Vergrößerung der Ladungsunterschiede, die bei den N-Phenyl-formamidinaten 38 etwa 6-7-fach stärker ausgeprägt sind (vgl. Abb. 3b).

Die graphische Darstellung der Ladungsdifferenzen der N-Phenyl-benz-

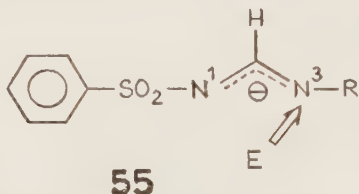
amidinate I (vgl. Tab. 10) in Abbildung 3c weist die gleiche Kurvencharakteristik wie bei 3b auf, d. h. ein Minimum im Bereich schwacher Akzeptorreste. Die Gegenüberstellung der Amidinate 38 und 45 dokumentiert aber auch den polarisierenden Effekt des Phenylrestes in der 2-Position des Amidinanions, der sich in der größeren Steilheit der Kurvenäste in Abbildung 3c ausdrückt.

Abbildung 3: Graphische Darstellung der Substituentenabhängigkeit der π -Ladungsdifferenzen Δl der Diphenylformamidinate 33 (a), der Phenylformamidinate 38 (b) und der Phenylbenzamidinate 45 (c).

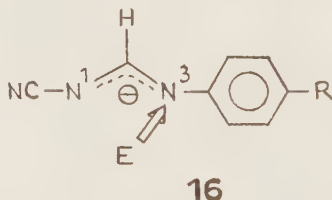


2.6 N¹-Phenylsulfonyl-formamidinate

Die Methylierung der N¹-Phenylsulfonyl-formamidinate 55a-e erfolgt mit hoher Selektivität am N³-Atom (s.S.29).



Da eine Sulfonylgruppe zu den stark elektronenziehenden Resten gerechnet werden muß⁷⁰, stimmen die Alkylierungsergebnisse gut mit früheren Untersuchungen von Vogt¹¹ überein, die sich mit der Methylierung von N¹-Cyan -N³-phenyl-formamidinaten 16 befaßten.

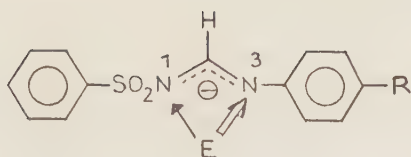


Hier wie dort wird im Rahmen der Meßgenauigkeit ausschließlich N³-Alkylierung beobachtet; der akzeptorsubstituierte Amidinstickstoff N¹ wird vom Elektrophil nicht angegriffen.

Berücksichtigt man, daß eine Phenylsulfonylgruppe wesentlich mehr Raum beansprucht als eine Cyanogruppe, könnte man neben rein elektrophilen Einflüssen auch eine sterische Abschirmung des N¹-Atoms als mitverantwortlich für die selektive N³-Alkylierung diskutieren.

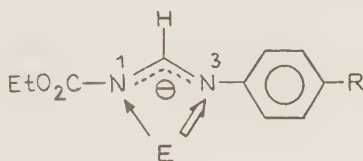
2.7 N¹-Phenylsulfonyl-N³-phenyl-formamidinate

Die hohe Selektivität bei 55 (N³-Alkylierung) vermindert sich mit der Einführung eines Phenylrestes am N³, wie die Umsetzung der zu 55 phenylogenen Anionen 60 mit DMS zeigt:



Die Resonanzstabilisierung der negativen Ladung am N³ durch den benachbarten Phenylrest führt zu einer Ladungsverringerung am N³ und damit zu einer relativen Zunahme der Ladung an N¹, die in gewissem Umfang auch N¹-Alkylierung ermöglicht.

Dieses Ergebnis erlaubt einen unmittelbaren Vergleich mit N¹-Ethoxycarbonyl-N³-phenylformamidinaten¹¹, die ebenfalls in geringer Menge am akzeptorsubstituierten N¹-Atom mit DMS reagierten.



Nach diesen Reaktionen könnte man also den Akzeptoreffekt einer Phenylsulfonylgruppe etwa dem einer Alkoxy-carbonylgruppe gleichstellen.

3 Stabile Aza-cyclopentadienylum-Salze

3.1 Allgemeines

Monocyclische, konjugierte Polyolefine mit $(4n)-\pi$ -Elektronen sind nach der Hückel-Methode⁷⁷ im Vergleich mit den linearen Analoga destabilisiert und werden als antiaromatisch^{78, 79a} bezeichnet. Zahlreiche Untersuchungen am Cyclobutadien, einem klassischen Antiaromaten, machten deutlich, daß es verschiedene Möglichkeiten gibt, diese extrem reaktive Spezies zu stabilisieren:

- a) Stabilisierung mit Hilfe der Matrixtechnik,
- b) Stabilisierung durch sperrige Substituenten,
- c) Stabilisierung durch Komplexbildung,
- d) Stabilisierung durch Benzo-Anellierung
- e) Stabilisierung durch Donor-/Akzeptorsubstitution.

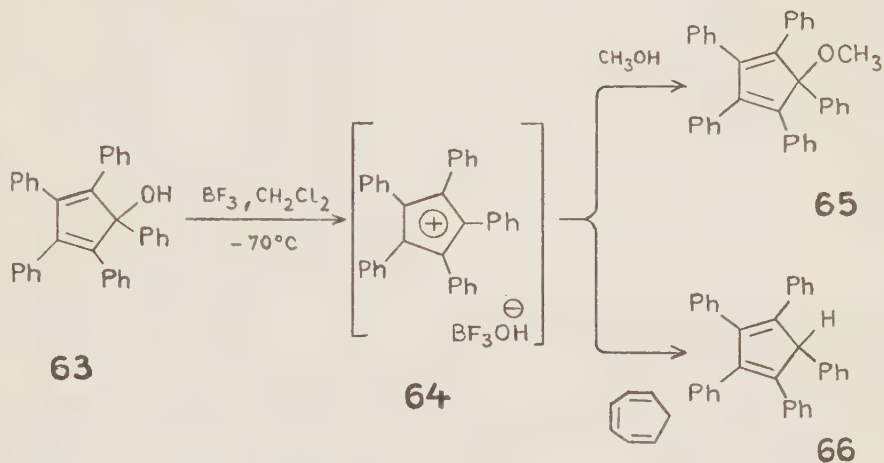
Die elektronische Stabilisierung mit Hilfe einer Kombination von Donor- und Akzeptorresten (e) hat HMO-Berechnungen zufolge ihre Ursache in der Aufhebung der Entartung der höchsten besetzten Molekülorbitale des Cyclobutadiens⁸⁰. Der Einbau von Heteroatomen in das Ringgerüst (z.B. Stickstoff) hat den gleichen Effekt⁸¹. Die erfolgreichen Synthesen des "push -pull"-Cyclobutadiens 14^{18,19} und des Trisalkylaminoazets 15²⁰ stehen in Einklang mit den theoretischen Ergebnissen.

Für das Cyclopentadienyl-Kation, einem positiv geladenen 4π -Analogon des neutralen Cyclobutadiens⁹, erwartet man nach den Aromatizitätskriterien ebenfalls antiaromatisches Verhalten. HMO-Rechnungen lassen relativ zum aromatischen Cyclopentadienyl-Anion (6π) und zum Cyclopentadienyl-Radikal eine Destabilisierung erkennen. Auch aufwendigeren PPP-SCF-CI-Berechnungen zufolge ist das Pentadienyl-Kation um 0.9 eV stabiler als das analoge, cyclische System^{79b}.

Die erwartete Instabilität von Cyclopentadienylum-Salzen wurde seit den ersten Syntheseversuchen von Ziegler und Schnell⁸² (1925) immer wieder bestätigt. Die Aufmerksamkeit konzentrierte sich deshalb lange Zeit auf substituierte Cyclopentadienyl-Kationen. So konnten Bloom und Krappcho⁸³ zum ersten Mal durch Reaktion von p-donorsubstituierten Pentaphenylcyclopentadienolen mit konzentrierter Schwefelsäure zeigen, daß ein 5-Ring-Kation gebildet wird, dessen positive Ladung auf die Ringatome und die Phenylreste delokalisiert ist.

Erste ausführliche Untersuchungen zur Natur des Cyclopentadienyl-Kations wurden 1963 von R. Breslow durchgeführt⁸⁴. Dabei stellte sich her-

aus, daß die in konzentrierter Schwefelsäure auftretende Halochromie des von Ziegler hergestellten Pentaphenylcyclopentadienols 63 nicht auf der Entstehung des entsprechenden Kations beruht. Dagegen führt die Reaktion dieser Verbindung mit Bortrifluorid bei tiefen Temperaturen zum gewünschten Salz 64, das sich aber sehr leicht umlagert und nicht in Substanz isoliert⁸⁵ werden konnte.



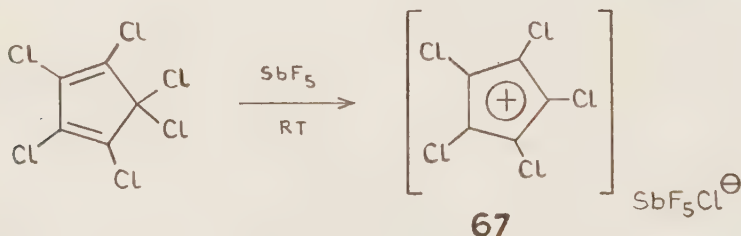
ESR-spektroskopische Messungen⁸⁴ ergaben, daß 64 bei 77K in Methylenchlorid im Singulett-Grundzustand vorliegt, der Triplettzustand aber nur um 0.48 Kcal/Mol energiereicher ist.

Einfache HMO-Rechnungen lassen für 4π -Elektronensysteme mit C_5 -Symmetrie einen Triplett-Grundzustand erwarten. Doch sind bei höhersubstituierten Molekülen dieser Art solche Voraussagen nicht immer zutreffend, da eine Jahn-Teller-Verzerrung des Molekülgerüsts auch zur Besetzung eines energetisch sehr wenig verschiedenen Singulett-Grundzustandes führen kann.

Im Rahmen der oben zitierten Studien Breslow's gelangen auch erste chemische Beweise für die Existenz des Salzes 64. Die Umsetzung von 64 mit Methanol bei -78°C lieferte den Methylether 65 und die Reaktion mit Cycloheptatrien ergab Pentaphenylcyclopentadien (66).

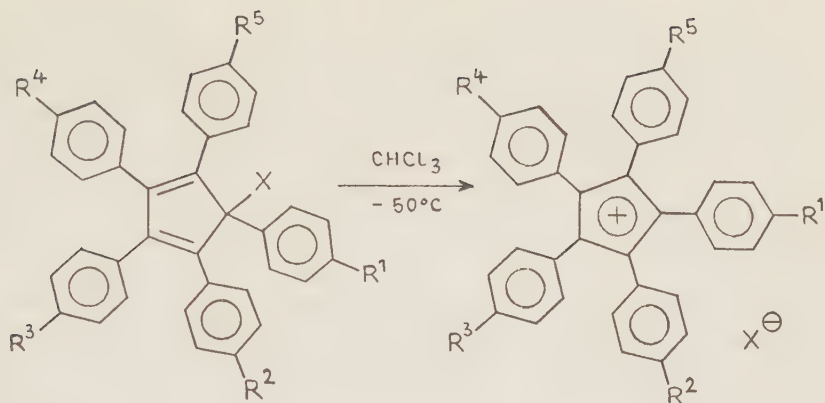
Die Bildung eines tiefblauen, kristallinen Produkts bei der Umsetzung von Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien mit Antimonpentachlorid wurde von H.Volz⁷⁶ beschrieben. Doch deuten die ESR-Spektren eher auf die Entstehung einer Anlagerungsverbindung und nicht auf ein 5-Ring-Kation hin.

Etwa zur gleichen Zeit berichteten Breslow und Mitarbeiter über die Synthese eines Pentachlorcyclopentadienylum-Salzes 67, das sie durch Reaktion von Hexachlorcyclopentadien mit Antimonpentafluorid bei Raumtemperatur erzeugten und nach schnellem Abkühlen auf -78°C spektroskopisch untersuchten⁸⁷.



Auch bei dieser Verbindung fand man einen sehr kleinen Termabstand zwischen Singulett- und Triplett- Grundzustand (6-8 cal/mol), wobei wahrscheinlich der Triplettzustand etwas stärker besetzt ist.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Triphenylmethan-Farbstoffe vermuteten Broser und Kurreck⁸⁸⁻⁹¹, daß der Einbau von p-Dimethylamino-Gruppen wie bei den Triphenylmethan-Farbstoffen auch die Stabilität des Penta-phenylcyclopentadienyl-Kations erhöhen sollte. Die Richtigkeit dieses Konzepts wurde experimentell voll bestätigt. So dissoziiert das 3.4.5-Triphenyl-bis-(p-dimethylaminophenyl)cyclopentadienylbromid (68g) bereits bei -50°C in Lösung spontan zum tiefroten Salz 69a. Die Tatsache, daß diese Verbindung bei einer Temperatur oberhalb von -50°C noch beständig ist und das Penta-(p-methoxyphenyl)-cyclopentadienylum-Salz 69b sich sogar bei Raumtemperatur nicht zersetzt, dokumentiert den enormen Stabilisierungseffekt von Donorsubstituenten.



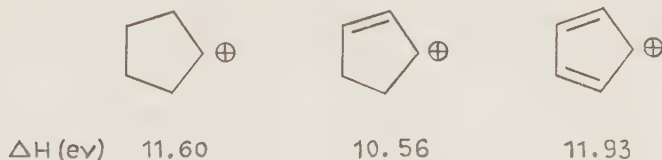
68a: $R^1 = R^2 = \text{NMe}_2$;
 $R^3 = R^4 = R^5 = \text{H}$; $X = \text{Br}$

68b: $R^1 - R^5 = \text{OMe}$

69a, b

Die erfolglosen Versuche⁹², ein unsubstituiertes Cyclopentadienylum-Salz durch silberkatalysierte Solvolyse von Iod-Cyclopentadien zu synthetisieren, ergaben, daß das Iodidion hier etwa 10^5 mal langsamer abgelöst wird als im Fall des Iod-Cyclopentans. Die Einführung der beiden Doppelbindungen destabilisiert also das entstehende Carbeniumion, was in Einklang mit der erwarteten Resonanzdestabilisierung im Cyclopentadienyl-Kation steht.

Die Solvolyseergebnisse von Breslow fanden in massenspektrometrischen Untersuchungen von Traeger und Lossing⁹³ eine schöne Ergänzung. Danach stufen sich die Bildungsenthalpien für das Cyclopentyl-, das Cyclopentenyl- und das Cyclopentadienyl-Kation, wie folgt, ab:

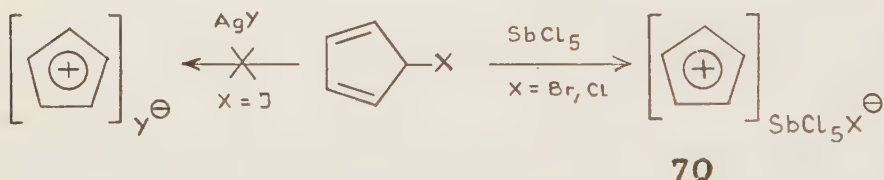


Das Cyclopentenyl-Kation erfährt demnach durch Allylresonanz eine Stabilisierung um 1.04 eV (ca. 24 kcal/mol), während durch die zweite Doppelbindung beim Cyclopentadienyl-Kation eine Destabilisierung um

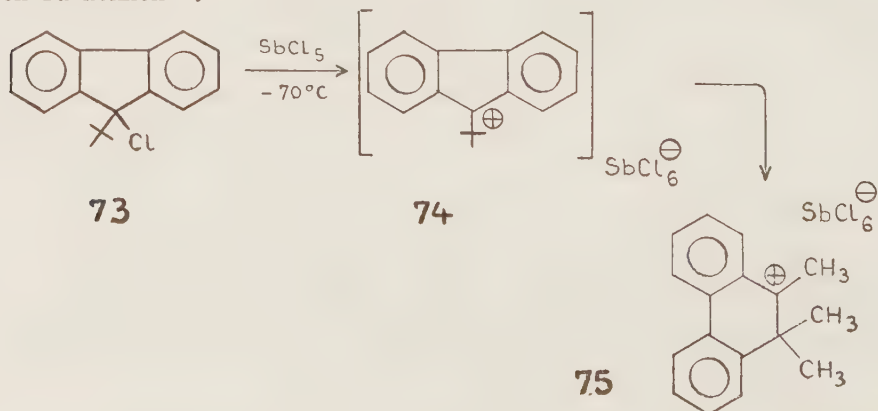
1.37 eV (ca. 31 kcal/mol) eintritt.

1973 gelang schließlich auch die Synthese und der spektroskopische Nachweis des Grundkörpers 70⁹⁴. Breslow fand, daß Brom- oder Chlor-Cyclopentadien mit Antimonpentachlorid bei -78°C zum nicht isolierbaren Cyclopentadienylkation-Salz 70 reagiert; die ESR-spektroskopischen Daten zeigen, daß diese Verbindung im Triplett-Grundzustand vorliegt und daß die positive Ladung weniger delokalisiert ist als im Pentachlor-Salz 67.

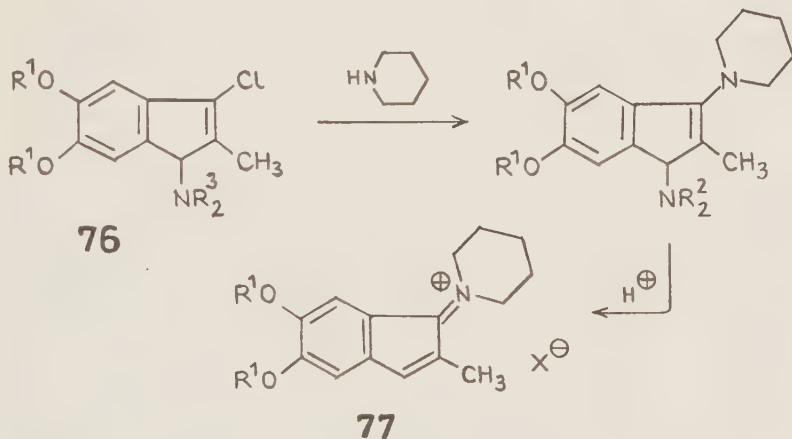
PPP-SCF-Rechnungen⁹⁴ ergaben, daß der symmetrische Triplett-Grundzustand um 0.318 eV stabiler ist als ein symmetrischer Singulett-Grundzustand. Im Vergleich mit anderen Singulett-Triplett-Abständen fällt auf, daß dieser Wert etwa um den Faktor zehn größer ist als die bisher gefundenen^{84, 87}.



Fluorenyl- und Indenyl-Kationen lassen als benzannellierte Cyclopentadienyl-Kationen ebenfalls noch antiaromatisches Verhalten erwarten⁹⁵⁻⁹⁷. Tatsächlich geht das 9-tert Butyl-fluorenylium-Salz 74, das man aus dem 9-Chlor-Derivat 73 mit Antimonpentachlorid herstellen kann, noch bei -70°C unter zweifacher Wagner-Meerwein-Umlagerung in das stabilere Phenanthrenylium-Salz 75 über. Nur bei noch tieferen Temperaturen ist 74 genügend stabil, um mit Methanol abgefangen werden zu können⁹⁸.

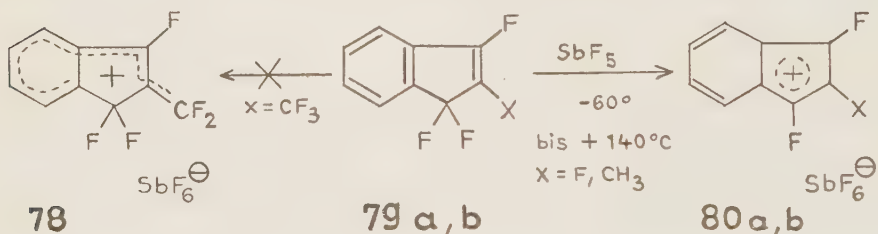


Zum Abschluß soll noch auf zwei Beispiele eingegangen werden, die die Stabilisierung antiaromatischer Verbindungen durch Substitution illustrieren. Läßt man das Indenderivat 76 (erhalten aus 3.4-Diethoxyacetophenon durch Vielsmeyer-Haack-Synthese und nachfolgende thermische Cyclisierung) zuerst mit einem Überschuß Piperidin reagieren und behandelt das Reaktionsprodukt dann mit Mineralsäure, so erhält man eine tiefblaue Lösung des donorstabilisierten Indenylium-Salzes 77, dessen Struktur durch Hydrolyse und Hydrierung zu bekannten Produkten gesichert wurde⁹⁹. Die Autoren vermuten aufgrund der relativ leichten Hydrolyse zu einem Indenonderivat, daß die Iminiumgrenzstruktur 77 den größten Anteil am Resonanzhybrid besitzt. 77 ist in 85prozentiger Phosphorsäure einige Tage lang bei Raumtemperatur haltbar. Eine Isolierung der Substanz ist nicht beschrieben.

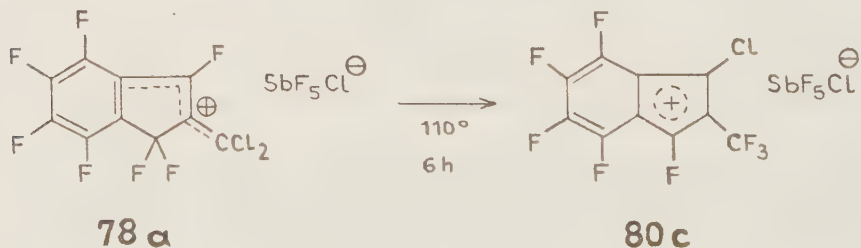


Karpov, Platonov und Yakobson veröffentlichten vor kurzem die Synthese neuer Indenylium-Salze¹⁰⁰. Es ist bekannt, daß Carbeniumionen durch Chlor- und Fluoratome resonanzstabilisiert werden^{102,103}. Deshalb wurde versucht, Indenyl-Kationen auf die gleiche Weise zu stabilisieren. Die Umsetzung des perfluorierten Indens 79a mit Antimonpentafluorid ergibt bei tiefer Temperatur tatsächlich das Indenylium-Salz 80a. Die Tieffeldverschiebung fast aller Signale der Fluoratome im ¹⁹F-NMR spricht für das Vorliegen des Indenylium-Salzes, dessen Struktur auch durch Hydrolyse gesichert werden konnte. Im Gegensatz zum früher postulierten, antiaromatischen Charakter von perfluorierten Indenyl - Kationen⁹³, kommen die russischen Autoren¹⁰⁰ jedoch

zum Schluß, daß die untersuchten perfluorierten Kationen 80 eher aromatische Eigenschaften besitzen. Sie stützen sich dabei auf die Tatsache, daß Perfluoro-2-methyl-inden 79b mit Antimonpentafluorid ausschließlich zum Indenylium-Salz 80b reagiert und keine Reaktion an der fluorierten Methylgruppe eintritt (Bildung von 78), die unter den Reaktionsbedingungen z.B. bei Trifluormethylanisol beobachtet wurde. Legt man die Aromatizitätskriterien von Dewar und Breslow⁹⁵⁻⁹⁷ zugrunde, sollte die Bildung des "offenen" Kations 78 bevorzugt sein, wenn eine antiaromatische Destabilisierung des Produkts 80b vorliegt. Dies ist aber zwischen -60°C und 140°C nicht das Fall. Nach Karpov "ist es damit zum ersten Mal gelungen, ein antiaromatisches Kation in ein stabilisiertes (=aromatisches) System überzuführen".

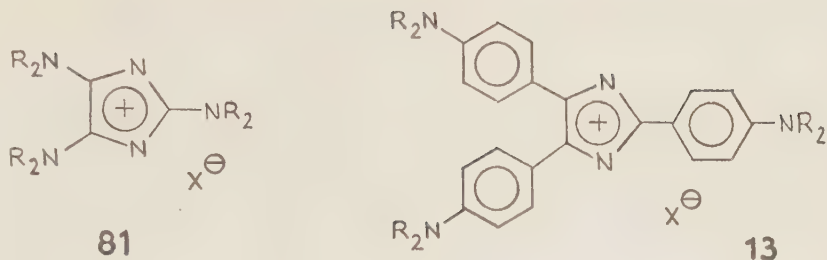


Kürzlich wurde von den gleichen Autoren berichtet, daß sich das "offenkettige" Salz 78a bei 110°C spontan in das cyclische Salz 80c umlagert¹⁰¹.



In Fortsetzung dieser Studien sollte es möglich sein, einerseits durch Donorreste am 5-Ring (z.B. Dialkylamino) und andererseits durch Akzeptoratome im Ringgerüst (z.B. Stickstoff) im Sinne eines push-pull-Substitutionsmusters ein bei Raumtemperatur stabiles Cyclopentadienylium-Salz zu synthetisieren. Das Ziel der folgenden Versuche war es deshalb, Salze der Struktur 81 herzustellen, zumal die phenyloge Verbindung 13 von Zimmermann und Baumgärtel¹⁵ bereits als stabil beschrie-

ben worden ist.



3.2 Vergleichende HMO-Rechnungen an Cyclopentadienyl-Kationen und ihren offenkettigen Analogen

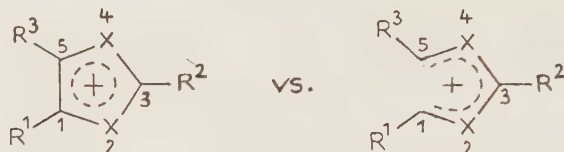
Die Hückelrechnungen sollten vor allem über Stabilisierungseffekte von Heteroatomen und Donorsubstituenten Auskunft geben. Darüber hinaus sollte der Vergleich der Gesamtenergien von cyclischen und analogen offenkettigen Kationen die Frage nach der relativen Stabilität und letztlich damit die Frage nach der Antiaromatizität der cyclischen Vertreter klären helfen.^{+) (vgl. Schema 6)}

Zu diesem Zweck wurden die Ladungsverteilung im π -System und die π -Gesamtenergie des unsubstituierten Grundkörpers, des Aza-Analogen und des 1,3-Aza-Analogen berechnet und der Einbau von elektronenliefernden Resten in das letztgenannte Kation simuliert. Parallel dazu wurden Moleküle berechnet, die sich formal aus dem obigen Kation durch Öffnen der Bindung zwischen C-1 und C-5 ableiten lassen (vgl. Schema 6).

Tabelle 13 gibt die Daten der HMO-Rechnungen wieder. Die Werte sind so angeordnet, daß in jeder waagrechten Spalte die cyclischen direkt über den acyclischen Systemen stehen. In den ersten fünf senkrechten Spalten sind die verschiedenen Substitutionsmuster aufgeführt. Die folgenden fünf Spalten geben die π -Ladungsdichten der Atome 1-5 wieder (vgl. Schema 6). Die zwei letzten Spalten enthalten die π -Gesamtenergie sowie die Energiedifferenzen zwischen cyclischen und acyclischen Kationen ($\Delta\beta = \beta_{\text{cyclisch}} - \beta_{\text{acyclisch}}$). .

^{+) Herrn Dr.H.-U.Wagner sei herzlich für die Durchführung der Rechnungen gedankt.}

Schema 6 : Zuordnung der in Tabelle 13 angegebenen Zentren



Schema 7: HMO-Diagramme von (Aza)-Cyclopentadienyl-Kationen

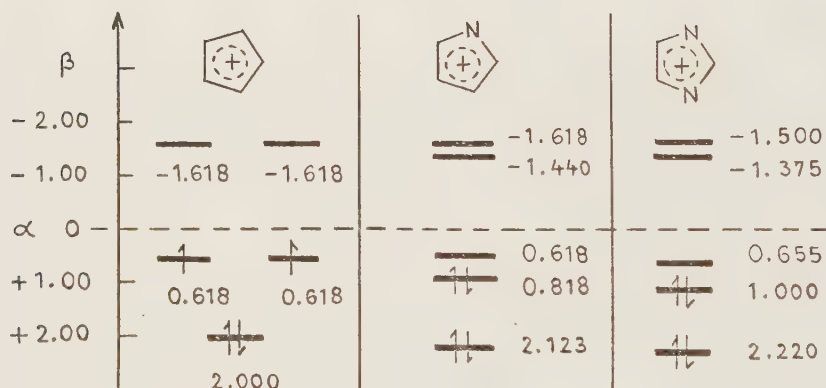


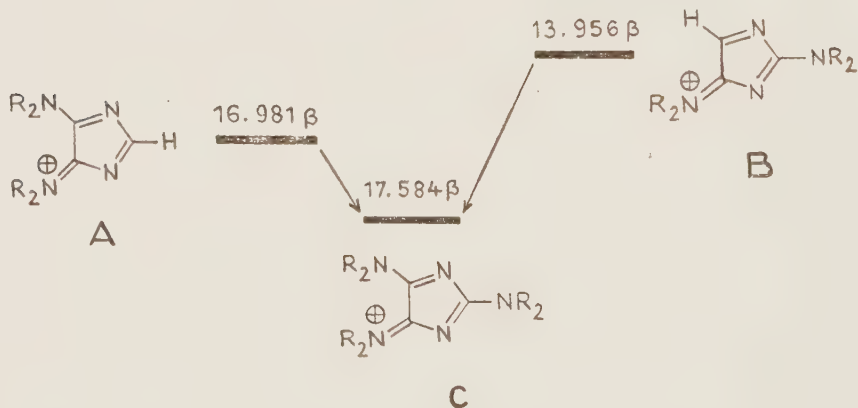
Tabelle 13: HMO-Rechnungen von Cyclopentadienyl-Kationen (obere Reihe) und Pentadienyl-Kationen (untere Reihe, siehe dazu Schema 6)

X	Y	R ¹	R ²	R ³	l _X	l _Y	l _{C-1}	l _{C-3}	l _{C-5}	π-Gesamtenergie	Δβ
CR	CR	H	H	H	-0.124	+0.324	+0.600	+0.324	-0.124	5.2361	-0.2280
N	CR	H	H	H	0.000	0.000	+0.333	+0.333	+0.333	5.4641	
N	N	H	H	H	-0.375	+0.099	+0.589	-0.589	-0.099	5.8809	-0.1303
					-0.187	-0.007	+0.458	+0.380	+0.355	6.0112	
					-0.281	-0.281	+0.477	+0.609	+0.477	6.4406	-0.1210
					-0.193	-0.193	+0.478	+0.429	+0.478	6.5616	
N	N	NR ₂	H	H	-0.389	-0.209	+0.411	+0.389	+0.328	10.2835	+0.0254
					-0.272	-0.207	+0.413	+0.357	+0.416	10.2581	
N	N	H	NR ₂	H	-0.254	-0.254	+0.321	+0.426	+0.321	10.2971	+0.1058
					-0.223	-0.223	+0.407	+0.368	+0.407	10.1913	
N	N	NR ₂	NR ₂	H	-0.452	-0.214	+0.340	+0.365	+0.301	13.9557	+0.1225
					-0.349	-0.227	+0.376	+0.331	+0.377	13.8332	
N	N	NR ₂	H	NR ₂	-0.404	-0.404	+0.367	+0.352	+0.367	16.9811	+0.0661
					-0.316	-0.316	+0.386	+0.319	+0.386	16.9150	
N	N	NR ₂	NR ₂	NR ₂	-0.429	-0.429	+0.329	+0.332	+0.329	17.5845	+0.1283
					-0.369	-0.369	+0.361	+0.306	+0.361	17.4562	

Die Auswertung der HMO-Rechnenergebnisse unter Einbeziehung der Orbitalenergien (vgl. Schema 7) ergibt folgendes:

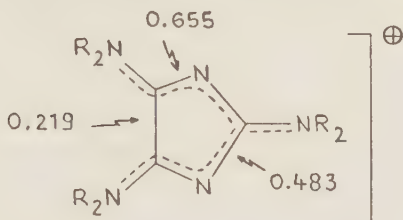
- 1.) Die Einführung von ein oder zwei N-Atomen in die Cyclopentadienyl-Kation-Systeme hebt die Entartung der höchsten besetzten Orbitale auf und führt zu einer geringen Stabilisierung der Aza-Cyclopentadienyl-Kationen.
- 2.) Einführung von Donorresten stabilisiert das 1,3-Diazacyclopentadienyl-Kation beträchtlich. Je nach der Stellung der Substituenten ergeben sich jedoch Unterschiede (vgl. Schema 8): Sind die Reste an zwei benachbarte C-Atome gebunden (A), kommt der Stabilisierungseffekt besser zum Zuge als bei einer Substitution in Position 1 und 3 (B). Dies überrascht nicht, da Anordnung A durch das länger konjugierte π -System eine bessere Ladungsdelokalisation ermöglicht. So ist zwangsläufig der Energiegewinn beim Übergang von A nach C geringer als bei dem von B nach C, d. h. ein dritter Donorrest stabilisiert B wesentlich besser als A.

Schema 8: Abhängigkeit der β -Werte vom Substitutionsmuster



- 4.) Diese Tatsache und die auffallend kleine Bindungsordnung zwischen den Zentren 1 und 5 (0.219) deuten darauf hin, daß die Delokalisierung der positiven Ladung in erster Linie wie in Schema 9 angedeutet erfolgen dürfte.

Schema 9: Delokalisierung der Ladung bei 1,3-Diazacyclopentadienylkationen und Bindungsordnungen im Ringsystem

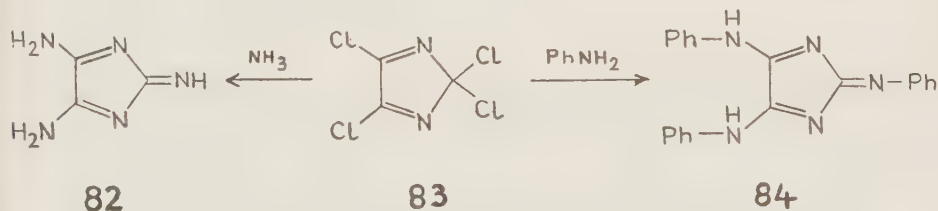


5.) Stellt man die β -Werte sich entsprechender cyclischer und offenkettiger Systeme einander gegenüber, fällt auf, daß 1,3-Diazacyclopentadienyl-Kationen mit ein oder mehreren Donoresten bereits etwas stabiler zu sein scheinen als die acyclischen Vertreter ($\Delta\beta$ positiv).

3.3 2,4,5-Tris-(diethylamino)-1,3-diazacyclopentadienylium-Salze

3.3.1 Synthese

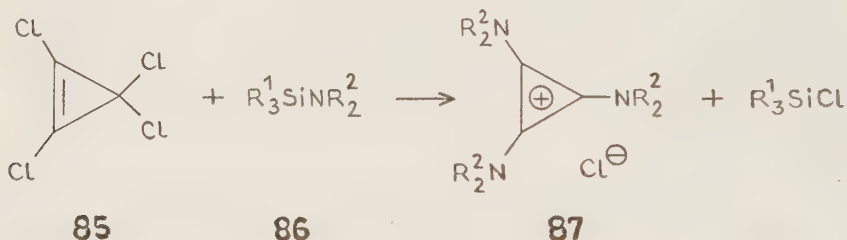
Im Hinblick auf eine möglichst einfache Synthese erschien es als zweckmäßig von einer Verbindung auszugehen, die ein Imidazolgerüst enthält und die es erlaubt, gezielt drei Dialkylaminoreste einzuführen. 2,2,4,5-Tetrachlorimidazol (83) erfüllt diese Voraussetzungen, denn es kann sehr leicht mit Nukleophilen zu trisubstituierten Imidazolen umgesetzt werden. So reagiert 83 z.B. mit Anilin zum 2-Iminoimidazol 84, mit Ammoniak zu 82¹⁰⁵.



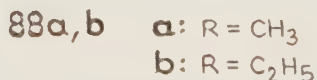
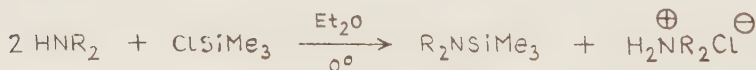
Es war deshalb zu erwarten, daß 83 von sekundären Aminen ebenfalls mehrfach nukleophil angegriffen und dabei entstehender Chlorwasser-

stoff mit überschüssigem Amin abgefangen würde. Bei genügender Stabilität des gewünschten Produkts sollte die Abspaltung des restlichen Chloratoms als Halogenidion spontan erfolgen. Bei dieser Einstufensynthese war aber wegen der Entstehung von zwei Salzen mit Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung zu rechnen.

Dieses Problem kann jedoch auf einfache Weise umgangen werden. Vor einiger Zeit wurde berichtet^{106,107}, daß silylierte Amine 86 sehr gut geeignet seien, Tetrachlorcyclopropen (85) in das Trisamino-cyclopropenyliumsalz 87 umzuwandeln; als Nebenprodukt bilden sich nur niedrigsiedene Trialkylchlorsilane, die leicht abgetrennt werden können.

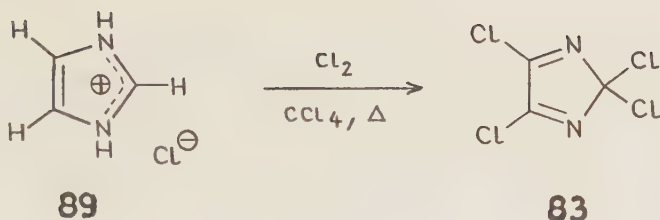


Trimethylsilylamine 88 sind gut durch Reaktion von sekundären Aminen mit Trimethylchlorsilan zugänglich und unter Feuchtigkeitsausschluß stabil¹⁰⁸⁻¹¹². Das in doppelter Menge eingesetzte Amin wirkt gleichzeitig als Base. Die entstehenden Ammoniumsalze können durch Filtrieren oder Zentrifugieren einfach entfernt werden.

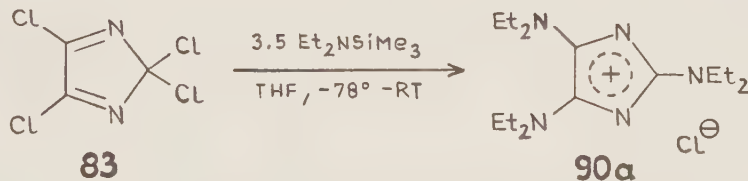


Wegen der besonders einfachen Herstellbarkeit wurde für die weiteren Umsetzungen nur N,N-Diisdimethylamino-trimethyl-silylamin (88b) verwendet.

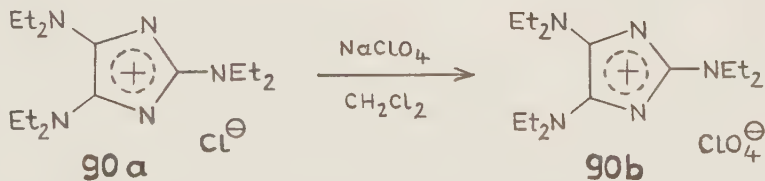
Die Synthese der Ausgangsverbindung 83 wurde vor einigen Jahren von Büchel und Erdmann beschrieben¹⁰⁵. Sie gingen von Imidazolhydrochlorid (89) aus, das in Tetrachlormethan in der Siedehitze vollständig chloriert wird.



Tetrahydrofuran (THF) eignet sich sehr gut als Lösungsmittel bei der Herstellung des cyclischen Salzes 90a. Man erhält es in Ausbeuten zwischen 70 und 80%, wenn man 83 bei -78°C unter Stickstoffatmosphäre in THF vorlegt und 3.5 Äquivalente 88b in sehr verdünnter THF-Lösung langsam zutropft. Es ist für den Reaktionsablauf entscheidend, daß das Reaktionsgefäß anschließend noch mehrere Stunden lang auf -70°C gekühlt bleibt. Wenn sich dann das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, fällt aus einer meist dunklen Lösung 90a in Form gelber Nadelchen aus, die durch Umkristallisieren aus wenig THF analysenrein gewonnen werden können. Das hygroskopische Produkt ist bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß mehrere Wochen lang haltbar.



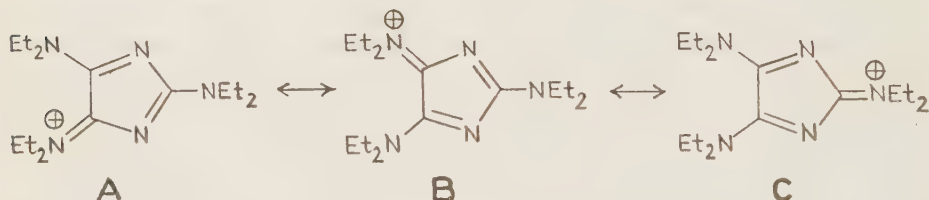
Der salzartige Charakter der Verbindung 90a offenbart sich darin, daß sie ohne wesentliche Änderung ihrer Eigenschaften in das ebenfalls gelbe Perchloratsalz 90b umgewandelt werden kann. 90b ist weniger hygroskopisch als 90a.



Für alle untersuchten Reaktionen von 90 genügte es, direkt das Chlorid 90a einzusetzen.

Die IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten (vgl. Tabelle 14) sowie

die Elementaranalyse stimmen gut mit der Struktur 90 überein. Die Tatsache, daß alle Signale des ^1H -NMR-Spektrums zu tiefem Feld relativ zur Ausgangsverbindung 88b verschoben sind, deutet auf eine Beteiligung aller Aminogruppen an der Ladungsstabilisierung hin. Es erscheint deshalb als gerechtfertigt, folgende mesomere Grenzstrukturen A-C zu formulieren.



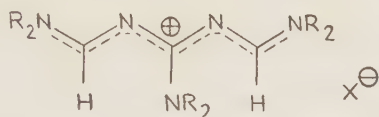
Die angegebenen IR-Daten liegen im für Cyaninsysteme üblichen Bereich.

Tabelle 14: Spektroskopische Daten der Salze 90a und 90b

<u>90</u>	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm, log ϵ)	^1H -NMR δ (ppm) J (Hz)
a	2940 1660 1610 1575		1.30 (t, 18H) 7 3.66 (m_c , 12H) (D^6 -DMSO)
b	2940 1660 1570 1090	330 (4.30)	1.28 (m_c , 18H) 3.61 (q, 8H) 7 3.72 (q, 4H) 7 (CDCl_3 ; 100.1 MHz)

Die Formeln A-C lassen zwei Konjugationssysteme erkennen, die beide für Methincyaninsalze typisch sind: Ein Pentamethinsystem, das durch die mesomeren Grenzstrukturen A und B beschrieben wird und ein Trimethinsystem, wie es die Grenzstrukturen B und C beschreiben. Geht man davon aus, daß 1,3-Diaza-cyclopentadienylum-Salze antiaromatisch sind, dann könnte man erwarten, daß die Mesomerie B-C dominiert, da sie keine cyclische Delokalisation der Ladung beinhaltet. Bei donor-substituierten Vinamidinium-Salzen, die formal den gleichen Chromophor besitzen, werden längstwellige Übergänge im UV-Spektrum im Be-

reich zwischen 245 nm und 265 nm gefunden¹¹³. Die beobachtete längstwellige Absorption von 90 ist im Vergleich dazu aber erheblich bathochrom verschoben ($\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$). Dies deutet eher auf einen Elektronenübergang in einem Resonanzsystem vom Typ A-B hin. Da in diesem Fall die konjugative Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffzentren 4 und 5 unbedeutend wäre, sollte ein offenkettiges Cyanin-Salz 92, abgesehen von konformativen Effekten, ein ähnliches UV-Absorptionsmaximum aufweisen. 92 leitet sich von 90 durch eine formale Öffnung der C-4/C-5-Bindung ab.



92

3.3.2 Herstellung des Cyaninsalzes 92

Das 2.4-Diaza-pentamethinium-Salz 92 ist in einer zweistufigen Reaktion herstellbar. Im ersten Schritt reagiert Dimethylformamidchlorid innerhalb von 12h zum farblosen Vinamidinium-Salz 91. Die Ausbeute beträgt 95%. Da 91 mit dem Amidchlorid sich nicht weiter umsetzt, wurde 91 mit überschüssigem Dimethylformamiddiethylacetal einige Stunden erhitzt. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, erhält man 92a als helles Öl, das nach Anreiben mit Isopropanol/Essigester farblose Nadeln in einer Ausbeute von 90% ergibt (als Perchlorat 92b)¹¹⁴.

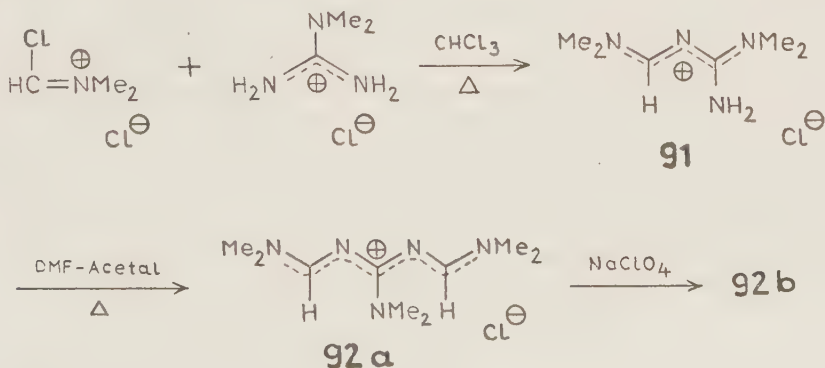


Tabelle 15 enthält spektroskopische Daten der Salze 91 und 92.

Tabelle 15: Spektroskopische Daten von 91 und 92

	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV (CH ₂ Cl ₂) $\lambda_{\max}$ (nm, log ϵ)	¹ H-NMR(CDCl ₃) δ (ppm)
<u>91</u>	1650 1590		3.18 (d, 6H) 3.26 (d, 6H) 8.35 (s, 2H) 8.95 (s, 1H)
<u>92b</u>	1660 1625 1570 1090	269 4.35	3.23 (d, 12H) 3.30 (d, 6H) 7.80 (s, 2H)

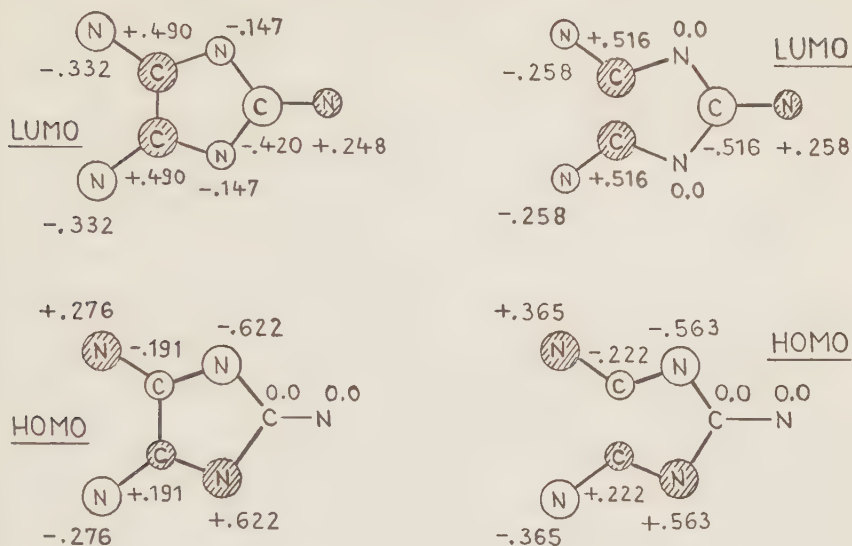
Die Rotation der NMe₂-Gruppen bei 91 und 92 ist gehindert. Man beobachtet deshalb in den ¹H-NMR-Spektren jeweils Dublett-NCH₃-Signale.

Aus präparativen Gründen wurde statt eines Diethylaminoderivates die Dimethylaminoverbindung 92a hergestellt. Für den Vergleich der UV-Spektren von 90 und 92a sollte dies aber unwesentlich sein.

3.3.3 Diskussion der UV-Spektren von 90 und 92

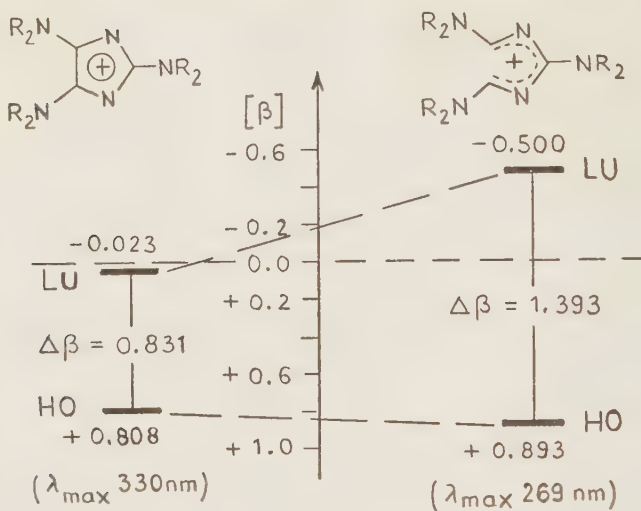
Wie aus Tabelle 15 hervorgeht, absorbiert das Cyanin-Salz 92 bei einer wesentlich kürzeren Wellenlänge als das cyclische Salz 90. Eine plausible Erklärung vermag die oben angeführte HMO-Rechnung zu liefern. Abbildung 2 zeigt die Orbitalkoeffizienten der höchsten, besetzten Orbitale (HOMO) und der niedrigsten unbesetzten Orbitale (LUMO) des cyclischen und des acyclischen Kations. Die Kreise symbolisieren die Koeffizientenbeträge, Wechsel von leeren zu ausgefüllten Kreisen bedeutet Vorzeichenänderung. Wie aus der Darstellung ersichtlich ist, bestätigt sich für das cyclische System die Annahme eines pentamethinartigen Cyaninchromophors. Sowohl die Zahl der Knotenebenen als auch die Größenordnung der Koeffizienten stimmen mit dem acyclischen Modell gut überein.

Abbildung 2: HMO-Schemata der Kationen 90 und 92



Für die Diskussion ist wesentlich, daß im cyclischen Kation das HOMO durch eine geringe, antibindende Wechselwirkung und das LUMO durch eine starke, bindende Wechselwirkung zwischen den Zentren 4 und 5 gekennzeichnet ist. Im Vergleich zum acyclischen Kation wird dadurch das HOMO etwas energiereicher, das LUMO dagegen energieärmer. Beide Effekte sind gleichsinnig auf eine Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes gerichtet. Die Energiedifferenz, die dem längstwelligsten Elektronenübergang entspricht, verkleinert sich deshalb von 1.393 β (acyclischer Fall) auf 0.831 β (cyclischer Fall). Abbildung 3 faßt diese Betrachtung zusammen.

Abbildung 3: Energien der HOMO-LUMO-Übergänge



Das HMO-Modell erklärt also gut den experimentell gefundenen längerwelligen Übergang beim cyclischen Salz 90.

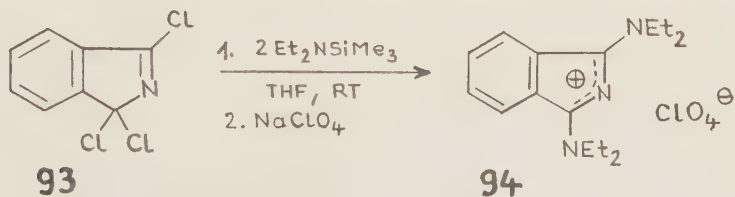
3.4 Synthese der 2-Aza-indenylium-Salze 94 und 97

3.4.1 1,3-Bis-diethylamino-2-aza-indenylium-perchlorat (94)

Im Abschnitt 3.1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß auch Benzoanellierung einen Beitrag zur Stabilisierung energiereicher Verbindungen leisten kann. Die Untersuchungen an Benzocyclobutadienen¹¹⁵ und hochsubstituierten Indenylium-Salzen¹⁰⁰ zeigen dies beispielhaft. Die gelungene Synthese des donorstabilisierten Diazacyclopentadienylium-Salzes 90 veranlaßte uns, das Konzept der "push-pull"-Stabilisierung auch bei Indenylium-Salzen anzuwenden. Ziel der Versuche war die Herstellung eines 2-Aza-indenylium-Salzes, das in 1 und 3 Position Dialkylaminosubstituenten trägt.

In Analogie zur Synthese der Verbindung 90 bildete hier Trichlor-1H-isoindol (93) den Ausgangspunkt der Versuche. 93 kann durch Reaktion von Phthalimid mit Phosphorpentachlorid bei 100°C leicht erhalten werden¹¹⁶. Das Isoindol 93 enthält wie 83 ebenfalls eine geminale Dichlorfunktion und eine Imidchlorid-Einheit als Strukturelemente. So überrascht es nicht, daß auch 93 bei Raumtemperatur mit zwei Äqui-

valenten Silylamin 88b in guter Ausbeute zum 2-Aza-Indenylumchlorid 94 reagiert, das aus der THF-Lösung in Form hellgelber Nadelchen isoliert werden kann. 94 ist bei Raumtemperatur völlig stabil und kann lange Zeit ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen aufbewahrt werden.



Ein Überblick über die spektralen Daten von 94 gibt Tabelle 16.

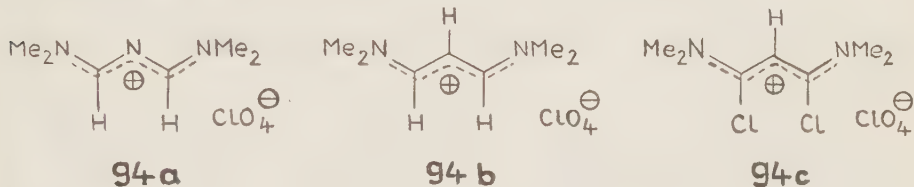
Tabelle 16: Spektrale Daten des 2-Aza-indenylum-Salzes 94

<u>94</u>	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ_{max} (nm, log ε)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm) J (Hz)
	3100	375 (3.84)	1.41 (t, 6H) 7
	2980	295 (4.20)	1.55 (t, 6H) 7
	2940		4.05 (q, 4H) 7
	1650		4.18 (q, 4H) 7
	1600		7.96 (m _C , 4H)
	1580		
	1480		
	1090		
	720		

Die ungewöhnliche Tieffeldverschiebung der ¹H-NMR-Signale, die den Protonen der Diethylaminoreste zuzuordnen sind, ist mit der Delokalisierung der positiven Ladung im Sinne der mesomeren Grenzstrukturen A und B allein nur schwer erklärbar. Es muß deshalb eine dritte Grenzstruktur C zur Beschreibung des Grundzustandes von 94 herangezogen werden, die sich durch zwei Iminium-Strukturen am C-1 und C-3 sowie eine negative Ladung am N-Ringatom auszeichnet.



Die mesomere Grenzstruktur **D** sollte einen umso größeren Anteil am Grundzustand haben, je besser die negative Ladung am Zentrum 2 durch Akzeptorreste stabilisiert wird. Damit sollte auch die Bindungsordnung zwischen C-1 (C-3) und NR_2 größer werden (Begünstigung einer doppelten Iminium-Form), und man müßte experimentell eine Erhöhung der Rotationsbarriere finden, wenn man Allyl-kationen mit 2-Aza-allyl-kationen vergleicht.

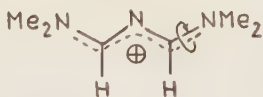


Genau dies wird beobachtet. Weder das 2-Aza-indenylinium-Salz **94** noch das strukturell verwandte 2-Aza-vinamidinium-Salz **94a**⁺⁾ zeigen bei einer Temperatur bis zu 160°C in Deuteronitrobenzol eine freie Drehbarkeit der Aminoreste (¹H-NMR-Spektren). Dagegen koaleszieren im ¹H-NMR-Spektrum des vergleichbaren Propenylinium-Salzes **94b**⁺⁾ die beiden den Protonen der Dimethylaminoreste zuzuordnenden Singulets schon bei 146°C und die Dimethylaminoreste des Dichlor-propenylinium-Salzes **94c**⁺⁾ sind bereits bei 25°C frei drehbar.

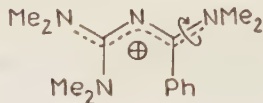
Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang auch die Beobachtung von Schneider¹¹⁹, daß bei 2-Aza-vinamidinium-Salzen mit zunehmender Donorfähigkeit der Reste am C-1 und C-3 die Rotationsbarriere von Dimethylaminogruppen am C-1 und C-3 rapide abnimmt, wie die folgende Zusammenstellung (Abbildung 5) zeigt.

⁺⁾ Meinem Kollegen J. Schelble sei herzlich für die Überlassung der Proben gedankt.

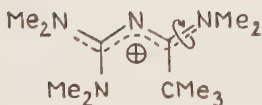
Abbildung 5: Koaleszenztemperaturen von 2-Aza-vinamidinium-Salzen



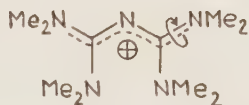
94a $T_k > 160^\circ\text{C}$



$T_k = 92^\circ\text{C}$



$T_k = -31^\circ\text{C}$



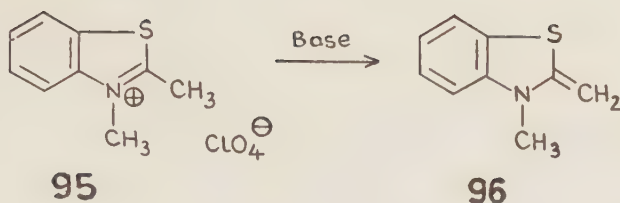
bei -58°C freie Rot.

Die außerordentlich starke Rotationshinderung bei 94a paßt sehr gut in dieses Bild.

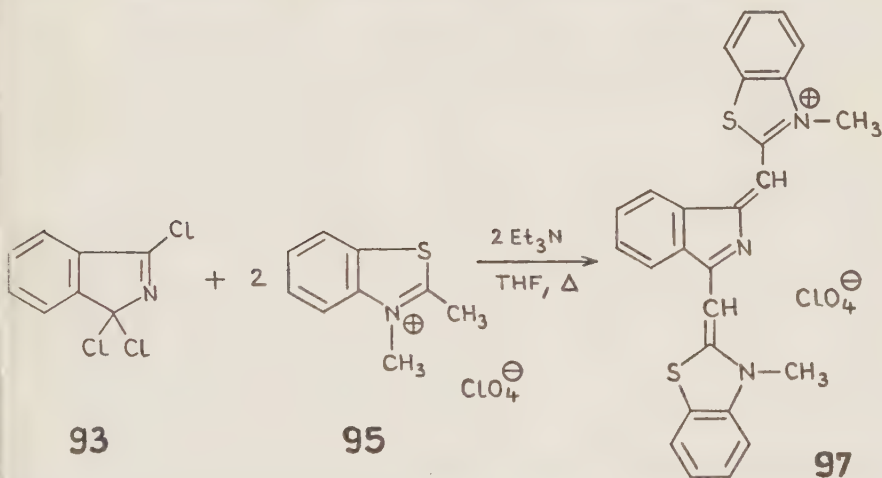
Man kann daher folgendes feststellen: Geht man von 1,3-donorsubstituierten Allyl- zu 2-Aza-allyl- (oder allgemein zu 2-akzeptorsubstituierten) Allyl-kationen über, gewinnt eine dritte mesomere Grenzstruktur zur Beschreibung des Grundzustandes an Bedeutung, die durch zwei positive Ladungen an den Zentren 1 und 3 sowie eine negative Ladung am Zentrum 2 (vgl. D) charakterisiert ist. Damit ist eine Erhöhung der Rotationsbarriere für Substituenten am C-1 und C-3 verbunden, die mit dem Allylsystem mesomer in Wechselwirkung treten können. Die Rotationshinderung wird aber durch zusätzliche +M-Substituenten in 1- und 3-Stellung verringert.

3.4.2 Herstellung des Cyaninfarbstoffs 97

Das Isoindol 93 reagiert auch mit Kohlenstoff-Nukleophilen wie z.B. dem cyclischen Keten-S,N-acetal 96, das leicht durch Deprotonierung des Benzthiazolium-Salzes 95 hergestellt werden kann. Zur Synthese der Verbindung 97 erhitzt man 93 mit 95 (Perchlorat-Salz) in Gegenwart zweier Äquivalente Triethylamin kurzzeitig in THF, wobei das Produkt zusammen mit dem Hydrochlorid der Base ausfällt.



Der extrem schwerlösliche, dunkle Feststoff wird nach Waschen mit Wasser aus Dimethylformamid/Wasser umkristallisiert. Man erhält das Perchlorat-Salz 97 als sehr dunkle, golden glänzende Nadeln, die sich nur in sehr polaren Solvenzien mit tiefblauer Farbe lösen.



Die Elementaranalyse bestätigt den zweifachen Angriff des Nukleophils 96. Den spektralen Daten nach handelt es sich bei 97 um einen typischen Cyaninfarbstoff, dessen Strukturvariante 97a seit langem bekannt ist¹²⁰.

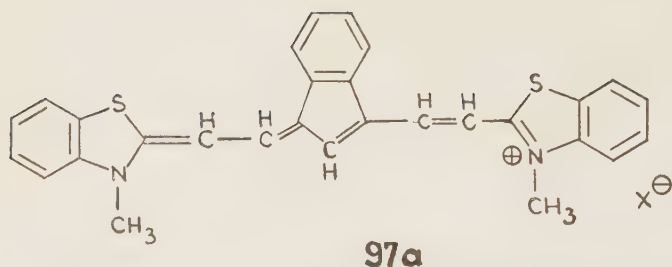
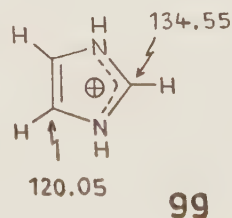
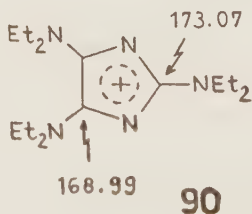
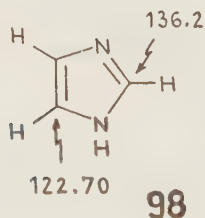


Tabelle 17: Spektrale Daten des Cyaninsalzes 97

<u>97</u>	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV/VIS (DMF) $\lambda_{\max}$ (nm, log ϵ)	¹ H-NMR (D ⁶ -DMSO) δ (ppm)
	3060	630 (4.87)	4.21 (s, 6H)
	2920	575 (4.53)	7,33-
	1600	430 (4.30)	8.53 (m, 14H)
	1585	405 (4.28)	
	1500	345 (4.69)	
	1090		
	800		
	750		

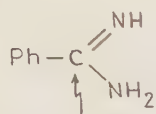
3.4.3 ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen 90 und 94

Die chemischen Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale, die den Ringatomen der Verbindung 90 entsprechen, weichen beträchtlich von den bekannten¹²¹ Werten für das Imidazol (98) und seine protonierte Form 99 ab.



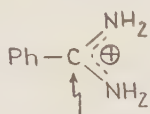
Die Tieffeldverschiebung der Signale der C-2 Atome beträgt relativ zu denen von 90 bei Verbindung 98 36.87 ppm und bei 99 36.52 ppm. Die chemischen Verschiebungen der C-4/C-5 Atome unterscheiden sich um 46.29 ppm (98) bzw. um 48.94 ppm (99) von denen des cyclischen Salzes 90.

Die Entschirmung der Atome C-2, C-4 bzw. C-5 im Fall des Salzes 90 stimmt aber ausgezeichnet mit den bei Acetamidinium- und Benzamidinium-Salzen gefundenen Werten überein, wie 101 und 102 zeigen. Zum Vergleich ist die Lage des ^{13}C -NMR-Signals von C-2 beim Benzamidin (100) ebenfalls aufgeführt¹²².



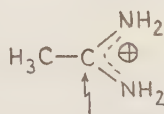
164.1 (CDCl₃)

100



166.2 (D₂O)

101



168.5 (D₂O)

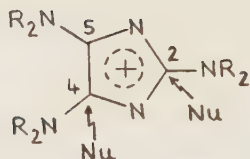
102

Da die ^{13}C -NMR-Signale aller Ringatome und in geringerem Maß auch die aller Diethylaminoreste (vgl. Tabelle 18) nach tieferem Feld verschoben sind, kann davon ausgegangen werden, daß sich die positive Ladung relativ gleichmäßig auf alle Zentren von 90 verteilt.

Tabelle 18: ^{13}C -NMR-Daten von 90 (δ , ppm; CDCl₃)

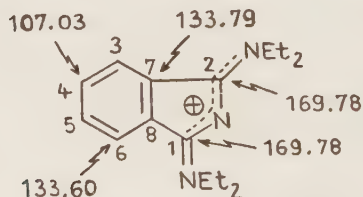
C-4/C-5	168.99
C-2	173.07
N(CH ₂ CH ₃)	44.82
	47.15
N(CH ₂ CH ₃)	12.44
	13.90

Ein nukleophiler Angriff auf das Ringgerüst sollte aufgrund der ^{13}C -NMR-Daten von 90 am C-2 etwas günstiger sein als am C-4/C-5, wenn die chemische Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale in erster Linie durch die Ladungsverteilung bestimmt wird und außerdem die Reaktion allein ladungskontrolliert verläuft.



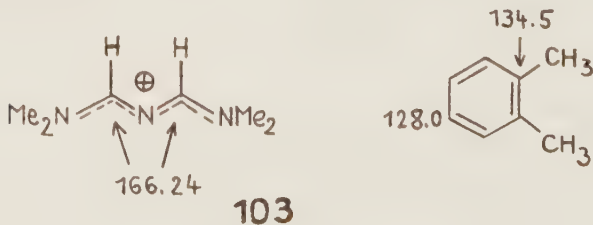
90

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des 2-Aza-indenylium-Salzes 94 zeigt bei tiefem Feld wie erwartet 5 Signale, die, wie folgt, zugeordnet werden:



94

Die chemische Verschiebung der Signale der Atome C-1 und C-3 von 169.78 ppm liegt in derselben Größenordnung wie beim Aza-vinamidinium-Salz 103 (166.24 ppm¹²³). Die ^{13}C -NMR-Daten des Benzolringes von 94 zeigen, daß dieser Molekülteil formal mit o-Xylol verglichen werden kann¹²⁴. Die strukturellen Ähnlichkeiten bestätigen den früher diskutierten Vorschlag, demzufolge bei der Verbindung 94 der angegliederte Benzolring keinen erkennbaren Beitrag zur Ladungsstabilisierung liefert.



103

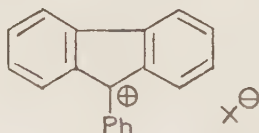
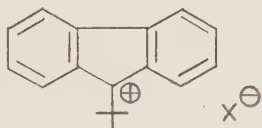
Tabelle 19 enthält alle ^{13}C -NMR-Daten des Salzes 94.

Tabelle 19: ^{13}C -chemische Verschiebungen von 94

C-1/C-2	169.78
C-7/C-8	133.79
C-3/C-6	133.60
C-4/C-5	127.03
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	49.14
	46.38
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	14.11
	13.08

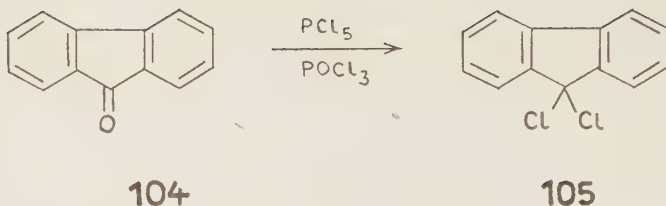
3.5 Herstellung eines stabilen Fluorenylium-Salzes

In der Einleitung zum allgemeinen Teil wurde bereits darauf hingewiesen, daß auch Fluorenylium-Salze trotz zweifacher Benzanellierung noch antiaromatische Systeme darstellen. Die thermische Instabilität des 9-tert Butyl- und 9-Phenyl-fluorenylium-Salzes⁹⁸ unterstützt dieses Argument.

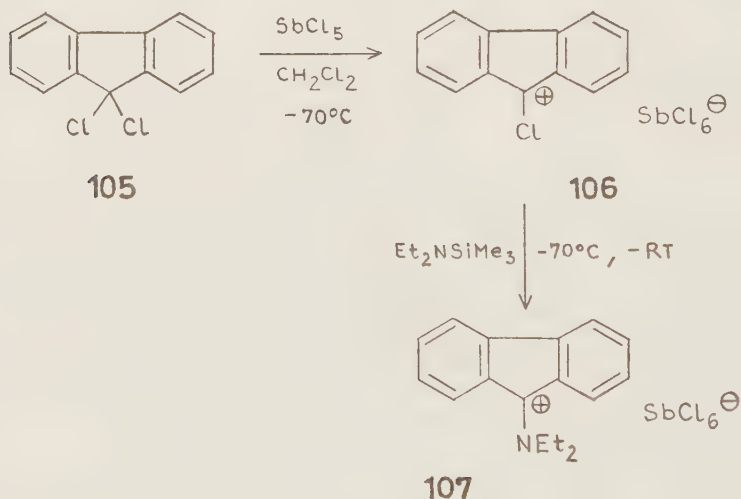


Aufgrund der Erfahrungen mit 90 und 94 konnte man erwarten, daß es durch Einführung von Donorresten gelingen sollte, auch von Fluorenylium-Salzen stabile Derivate zu erhalten. Es wurde deshalb versucht, das 9-Diethylamino-fluorenylium-Salz 107 zu synthetisieren.

Wie bekannt ist¹²⁵, kann man aus Fluorenon (104) mit Phosphorpen-tachlorid das Dichlorid 105 herstellen.



Das 9,9-Dichlor-fluoren (105) reagiert mit 88b nicht und wurde deshalb bei -70°C in das 9-Chlor-fluorenylium-Salz 106 übergeführt. 106 fällt aus der Reaktionslösung als orangeroter, bei tiefen Temperaturen stabiler Niederschlag aus. Die Umsetzung von 106 mit dem Silylamin 88b ergibt bei -70°C nach 45 Minuten einen ockerfarbenen Festkörper, der auch bei Raumtemperatur stabil ist. Nach Umkristallisieren aus Isopropanol/Aceton erhält man das gewünschte Produkt 107 in Form helloranger Spieße, die sich erst oberhalb von 240°C zersetzen. 107 ist das erste stabile Fluorenylium-Salz.



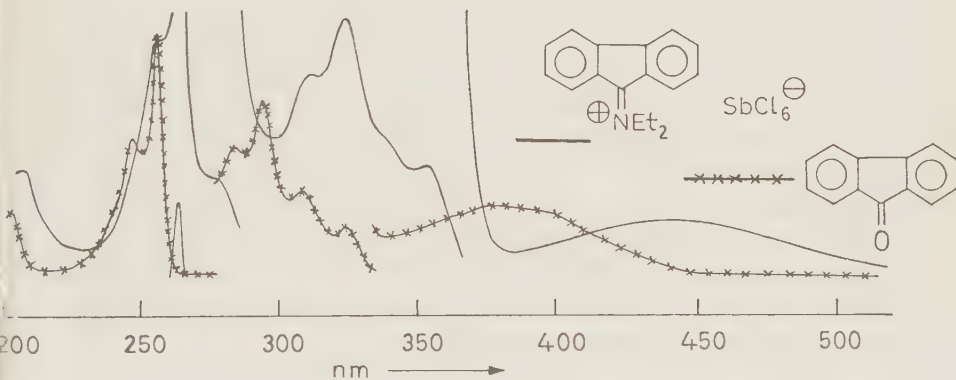
Die spektralen Daten sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Tabelle 20: Spektrale Daten von 107

<u>107</u>	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} (nm, log ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}^6\text{-DMSO}$) δ (ppm) J (Hz)
	2990	440 (2.41)	1.56 (t, 6H) 7
	1640	350 (3.68)	4.41 (q, 4H) 7
	1590	340 (3.79)	7.7 (m_c , 8H)
	1485	320 (4.04)	
	795	310 (3.93)	
		280 (4.33)	
		265 (4.86)	
		255 (4.69)	

Vergleicht man die UV/VIS-Spektren von 107 und Fluoren (104), erkennt man, daß die beiden Spektren nahezu dieselbe Form besitzen, daß aber alle Banden im Spektrum des Fluorenylium-Salzes 107 bathochrom verschoben sind (vgl. Abbildung 5).

Abbildung 5: UV-Spektren von 104 und 107

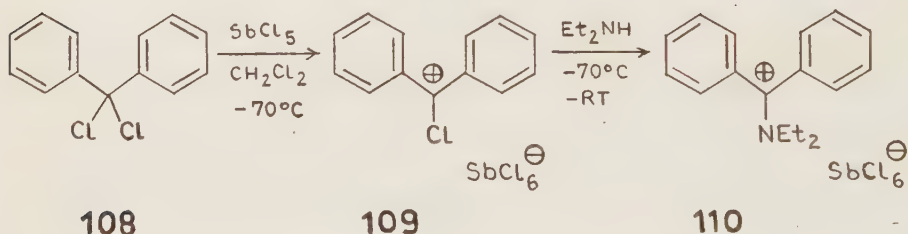


Die gute Vergleichbarkeit der beiden Spektren spricht für die elektronische Ähnlichkeit von 104 und 107. Es erscheint deshalb als sinnvoll, Verbindung 107 als Iminium-Salz 107a zu betrachten. Für diese Formulierung spricht auch die extreme Tieffeldverschiebung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Diethylaminogruppe, die nur mit einer weitgehenden Loka-

lisation der positiven Ladung am N-Atom gedeutet werden kann.

Ein Vergleich von 107 mit dem strukturell verwandten Benzophenoniminium-Salz 110 sollte diese Annahme stützen können.

Das Salz 110 läßt sich analog dem oben beschriebenen Verfahren leicht in einer zweistufigen Synthese herstellen. Die Reaktion von Benzophenondichlorid (108) mit Antimonpentachlorid liefert bei -70°C in Lösung die Vorstufe 109¹²⁶, die mit Diethylamin das gewünschte Produkt 110 in Form hellgelber Prismen ergibt.



Das ^1H -NMR-Spektrum von 110 zeigt im Bereich der Methyl- und Methylenprotonen-Signale ein Triplett bei 1.50 ppm und ein Quartett bei 4.1 ppm (vgl. Tabelle 21). Beide Signale sind im Vergleich zu denen von 107 hochfeldverschoben.

Dieses Ergebnis überrascht nicht, wenn man sich folgendes vor Augen hält: Die bei 107 zu erwartende antiaromatische Destabilisierung erschwert eine ladungsvermindernde Mesomerie zwischen Carbeniumion und den beiden Benzolsystemen; folglich dürfte in diesem Fall der mesomeren Grenzstruktur 107a eine wesentlich größere Bedeutung zukommen als beim Diphenylcarbeniumion 110, wo auch beide Phenylreste ladungsstabilisierende Eigenschaften zeigen und deshalb die Iminiumstruktur 110a weniger Gewicht besitzt. Daraus ergibt sich zwangsläufig eine geringere Entschirmung der Diethylaminoprotonen.

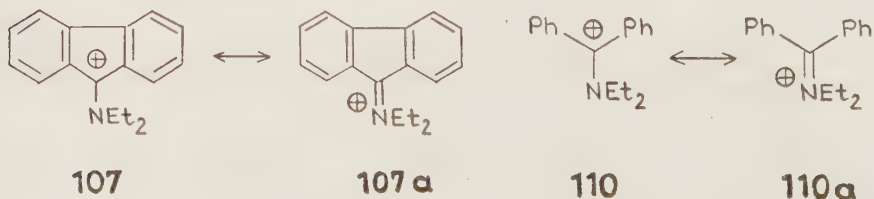


Tabelle 21: Spektroskopische Daten des Iminium-Salzes 110

<u>110</u>	IR (KBr)	UV (CH ₃ CN)	¹ H-NMR (D ⁶ -DMSO)	
	ν (cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ (nm, log ϵ)	δ (ppm)	J (Hz)
	3055	270 (4.25)	1.50 (t, 6H)	7
	2995		4.10 (q, 4H)	7
	2940		7.76 (s, 10H)	
	1605			
	1590			
	1490			
	790			
	770			
	755			
	720			

Das längstwellige Absorptionsmaximum von 110 ist mit 270 nm gegenüber dem des cyclischen Salzes 107 erheblich hypsochrom verschoben ($\Delta\lambda_{\max} = 170$ nm). Die Ursache ist nicht ganz klar, aber vielleicht sind hier ähnliche Effekte hinsichtlich der Lage von HOMO und LUMO im Spiel, wie sie bereits für das 1,3-Diaza-cyclopentadienylum-Salz 90 diskutiert wurden. Auf jeden Fall läßt sich der längstwellige Übergang im UV/VIS-Spektrum von 110 gut in die Reihe anderer UV-Daten von Diphenyl-carbeniumionen¹²⁷ einordnen, wie Tabelle 22 zeigt.

Tabelle 22: UV-Maxima verschiedener Diphenyl-carbeniumionen

$\text{Ph}_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{-R}$	UV/VIS $\lambda_{\max}$ (längstwell. Übergang)	
R = CF ₃	485 nm	Lit. ¹²⁷
H	440 nm	
Cl	434 nm	
CH ₃	422 nm	
CH(CH ₃) ₂	422 nm	
C ₆ H ₅	403 nm	
N(C ₂ H ₅) ₂	270 nm	

Aus den UV-Daten der Tabelle 22 geht allgemein hervor: Je besser R das Diphenylcarbeniumion stabilisiert, desto mehr Energie muß für den längstwelligen Elektronenübergang aufgewendet werden.

3.6 Überlegungen zur Antiaromatizität der Salze 90, 94 und 107

Die theoretisch abgeleitete Antiaromatizität von 4π -Elektronensystemen hat eine Parallele zur experimentell gefundenen Instabilität solcher Verbindungen, wie die Untersuchungen an Cyclopropenyl-Anionen¹²⁸, Cyclobutadienen¹²⁹ und Cyclopentadienyl-Kationen zeigen.

Auch die Cyclopentadienylum-Salze 90, 94 und 107 erfüllen formal das Kriterium der Antiaromatizität. In krassem Gegensatz dazu steht die thermische Stabilität dieser drei Verbindungen. Es erhebt sich deshalb die Frage, ob man in diesem Zusammenhang noch zu Recht von antiaromatischen Verbindungen sprechen darf, da ja der Destabilisierungseffekt nahezu völlig durch geeignete Substitution aufgefangen werden konnte.

Man muß sich natürlich darüber im Klaren sein, daß "(Anti)-Aromatizität keine experimentell meßbare Größe ist"¹³⁰. Trotzdem ist der Stabilitätsunterschied zwischen schon bekannten Cyclopentadienylum-Salzen und 90, 94 und 107 frappierend und muß, zumindest vom empirischen Standpunkt aus, im Zusammenhang mit dem Aromatizitätsproblem betrachtet werden.

Da man davon auszugehen hat, daß die Dialkylaminogruppen für die Stabilität obiger Salze entscheidend sind, sollten neben der π -Elektronenzahl die chemischen Verschiebungen der Signale der Diethylaminoprotonen in ^1H -NMR-Spektren Aufschluß über einen "antiaromatischen Charakter" der untersuchten Salze geben. Je mehr die Donorreste zur Stabilisierung der positiven Ladung beitragen, desto mehr sollten die ^1H -NMR-Signale zu tieferem Feld verschoben werden und desto "antiaromatischer" sollte demzufolge die zugehörige Verbindung sein.

Natürlich sollte man erwarten, daß vorzugsweise die chemische Verschiebung der Methylenprotonensignale ein Gradmesser für die am benachbarten N-Atom auftretende positive Partialladung ist.

Gompper, Seybold et al.¹³¹ konnten am Beispiel des Cyclobutadiens 14 demonstrieren, daß man vorteilhaft die Differenzen $\Delta\delta$ der chemischen Verschiebungen als Maßstab für die Elektronendichte am N-Atom verwendet.

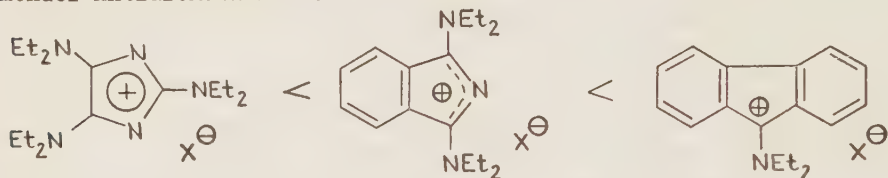
Tabelle 23 zeigt, daß die $\Delta\delta$ -Werte von 90, 94 und 107 stark strukturabhängig sind. Zum Vergleich sind in Tabelle 23 Daten bereits bekannter¹³¹ Beispiele mit aufgeführt.

Tabelle 23: Vergleich verschiedener ^1H -NMR-Signale von Diethylamino-
gruppen

Verbindg.	^1H - NMR (δ , ppm)		$\Delta\delta$	Solvens
	$\text{N}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$	$\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$		
	3.66 ^a	1.30 ^a	2.36	CDCl_3
	4.10 ^a	1.48 ^a	2.62	CDCl_3
	4.20	1.56	2.64	CD_3CN
	4.41	1.56	2.85	CD_3CN
	2.92	1.18	1.74	CDCl_3^{131}
	3.86 ^a	1.30 ^a	2.56	$\text{D}^6\text{-THF }^{131}$
	4.00	1.26	2.74	$\text{D}^6\text{-THF }^{131}$

a) Die angegebenen Werte stellen Mittelwerte dar.

Unter der Voraussetzung, daß Δf , dh. der Stabilisierungsbeitrag der Donorreste, tatsächlich ein Maß für die "Antiaromatizität" der jeweiligen Verbindung darstellt, ergäbe sich folgende Reihe zunehmender Antiaromatizität:



Bei dieser Reihung ist außer Acht gelassen, daß die drei Verbindungen nicht dieselbe Anzahl von Aminogruppen enthalten.

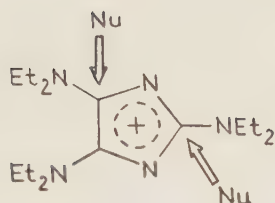
Die thermische Stabilität der Salze 90, 94 und 107 legt den Schluß nahe, daß sie im Grenzgebiet zwischen Aromaten und Antiaromaten nahe dem Gebiet der aromatischen Verbindungen angesiedelt sind, obwohl sie formal den Antiaromaten zugeordnet werden müssen.

4 Reaktionen des 2,4,5-Tris-(diethylamino)-1,3-diaza-cyclopentadienylium-Salzes 90 mit Nukleophilen¹³²

4.1 Allgemeines

Ebenso wie Cyclopentadienylium-Salze sollte auch das wesentlich stabilere cyclische Salz 90 mit Nukleophilen Additions- oder Substitutionsreaktionen eingehen.

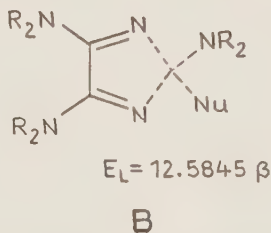
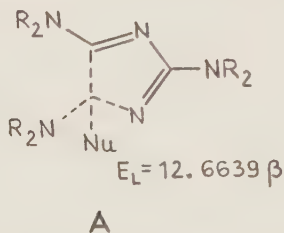
Wie oben dargelegt, deuten sowohl HMO-Rechnungen als auch spektroskopische Untersuchungen von 90 darauf hin, daß die C-Atome des Ringgerüsts als elektrophile Zentren keine gravierenden Unterschiede in ihren positiven Partialladungen aufweisen. Nimmt man an, daß die Reaktionen einen frühen Übergangszustand besitzen und nur ladungskontrolliert sind, sollte der nukleophile Angriff am C-2 und C-4 (C-5) gleich günstig sein.



Geht man davon aus, daß die Reaktionen von 90 mit Nukleophilen einen späten Übergangszustand aufweisen, dann sollten die Energien der σ -Komplexe, dh. der Additionsprodukte, wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft mit den entsprechenden Übergangszuständen die Positionsselektivität bestimmen. Eine diesbezügliche Aussage erlauben die HMO-Lokalisierungsenergien E_L .

Zur Vereinfachung des Verfahrens¹³³ wurde von zwei Annahmen ausgegangen: a) Im Übergangszustand treten das cyclische Kation 90 und ein negativ geladenes Nukleophil (Nu) zu einem ungeladenen Molekül A/B zusammen. b) Für die qualitative Abschätzung der π -Gesamtenergien von A und B (vgl. Abbildung 4) ist es ausreichend, die Energien der in Abbildung hervorgehobenen Diamino-diaza-diene zu berechnen.

Abbildung 4: Darstellung der berechneten Diene A und B



Den HMO-Rechnungen zufolge ist das "push-pull"-substituierte Dien A um 0.1606 β energieärmer als das Dien B. Nach diesem einfachen Modell sollte also ein Nukleophil bevorzugt die Zentren C-4/C-5 von 90 angreifen. Neben den elektronischen Gesichtspunkten ist aber auch zu bedenken, daß beim Übergang von 90 in A eine sterische Entlastung auftritt (sterische Beschleunigung¹³⁴), nicht aber bei dem von 90 in B.

In den folgenden Kapiteln werden Reaktionen des Salzes 90 mit N-Nukleophilen (primäre Amine, Hydrazine), mit C-Nukleophilen (Carbanionen) und schließlich mit einem O-Nukleophil (Ethanolat) beschrieben. Da das Reaktionsverhalten von 90 nicht wesentlich vom Gegenion abhängen sollte, wurde aus praktischen Erwägungen immer das Chlorid 90a eingesetzt.

4.2 Umsetzungen mit primären Aminen

4.2.1 Reaktion von 90a mit 2-Amino-benzthiazol (111)

Erhitzt man eine Suspension von 90a mit 111 in THF eine halbe Stunde auf Rückflußtemperatur, erhält man nach dem Abkühlen das hellorange Merocyanin 112.

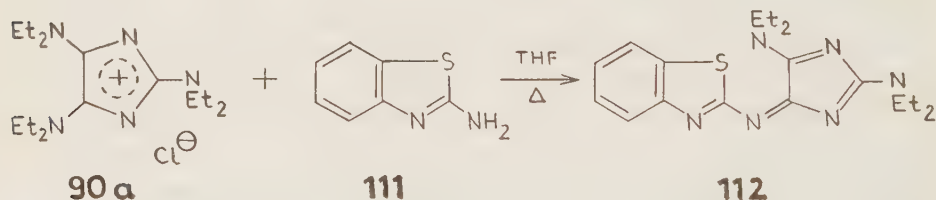
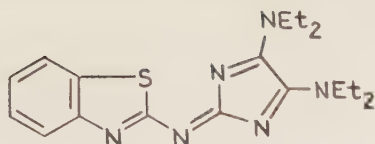


Tabelle 24 gibt einen Überblick über die spektralen Daten von 112.

Tabelle 24: Spektroskopische Daten des Merocyanins 112

<u>112</u>	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} (nm, log ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) J (Hz)
	2980	480 (4.01)	1.26 (t, 6H) 7
	2940	445 (4.30)	1.36 (t, 6H) 7
	1620	425 (4.27)	3.73 (m_c , 6H)
	1590	260 (3.88)	4.46 (q, 2H) 7
	1550		7.36 (m_c , 2H)
	755		7.93 (m_c , 2H)

Daß bei dieser Reaktion nicht das isomere Produkt 112a entstanden ist, kann durch die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (vgl. Tabelle 25) eindeutig ausgeschlossen werden.



112a

Die Signale der Methyl- bzw. der Methylenprotonen sind wesentlich komplizierter aufgespalten, als es die symmetrische Anordnung der Diethylaminogruppen am Imidazolgerüst von 112a erwarten ließe. Die beiden Triplets im ^1H -NMR-Spektrum von 112 (1.26 und 1.36 ppm) sind den Methylprotonen, das Multiplett bei 3.76 ppm und das Quartett bei 4.46 ppm den Methylenprotonen der Diethylaminoreste zuzuordnen. Die Integration der beiden letztgenannten Signale ergibt ein Intensitätsverhältnis von 3:1. Die zunächst unverständliche Aufspaltung der Methylen-Protonen-Signale konnte durch die Aufnahme von Hochtemperatur-Spektren von 112 geklärt werden. Das sehr tiefliegende Quartett bei 4.46 ppm wird mit steigender Temperatur zu höherem Feld verschoben, während gleichzeitig das Multiplett bei 3.76 ppm zu tieferem Feld wandert. Gleiches beobachtet man auch für die Triplett-Signale. Bei einer Temperatur von 148°C zeigt das Spektrum schließlich nur noch ein Triplett bei 1.30 ppm und ein Multiplett bei 3.85 ppm (vgl. Abbildung 5, nächste Seite).

Dieser Befund ist folgendermaßen zu interpretieren: Bei 40°C überlagern sich im Multiplett bei 3.76 ppm zwei Quartetts, die den Methylenprotonen einer Diethylaminogruppe am C-5 und einer der beiden CH_2 -Einheiten der Diethylaminogruppe am C-5 entsprechen. Die vierte CH_2 -Einheit wird durch ihre Nachbarschaft zur CN-Doppelbindung nach tiefem Feld verschoben. Erst bei höherer Temperatur rotiert auch dieser, durch sterische Einflüsse vorher fixierte, Diethylaminorest so schnell, daß die Methylenprotonen im Mittel die gleiche magnetische Umgebung besitzen und ihre Signale koaleszieren.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von 112 spiegelt die asymmetrische Struktur wider, wie aus den drei Signalen, die den C-Atomen des Imidazolgerüsts - durch Vergleich mit 2-Amino-benzthiazol - zugeordnet werden können, hervorgeht.

Abbildung 5: Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektren von 112 (aufgenommen in Deuteronitrobenzol)

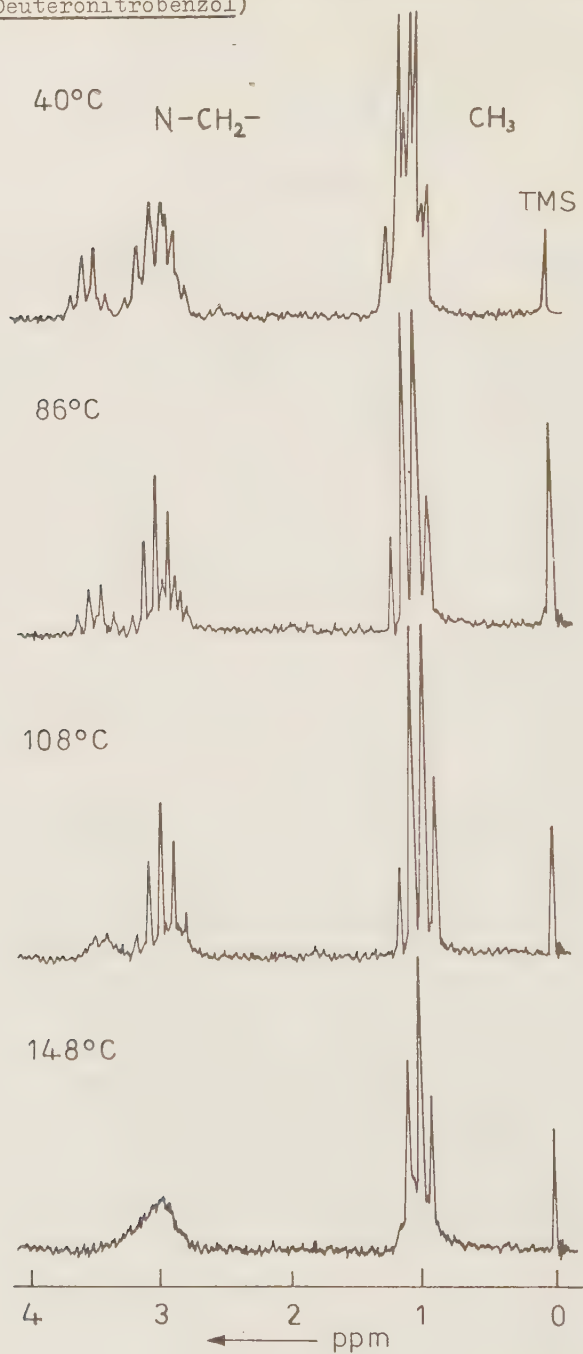
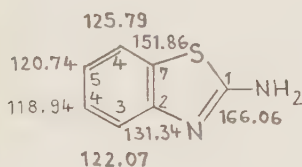


Tabelle 25: ^{13}C -NMR-Daten von 111 und 112 (CDCl_3 , rel. TMS)

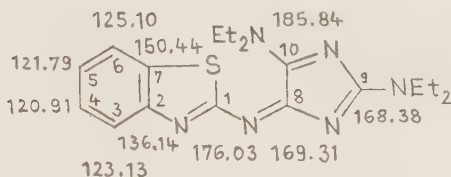
Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
<u>111</u>	166.06	131.34	122.07	118.94	120.74	125.79	151.86
<u>112</u>	176.03	136.14	123.13	120.91	121.79	125.10	150.44
	C-8	C-9	C-10	$\text{N}(\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3})$		$\text{N}(\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3})$	
	169.31	168.38	165.84	46.49	43.80	14.15	13.99
				43.45	42.79	13.41	12.23

Die wesentlichen ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Verbindungen 111 und 112 sind in der Abbildung 6 aufgeführt.

Abbildung 6: ^{13}C -NMR-Daten der Substanzen 111 und 112



111

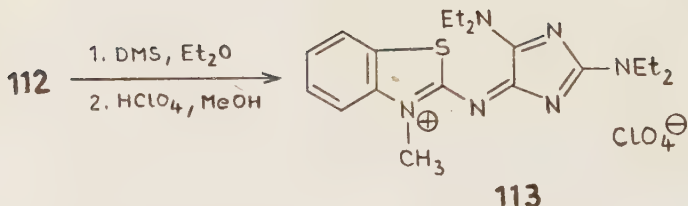


112

Das Auftreten von drei Signalen im Bereich der Imidazol-C-Atome statt zwei Signalen, wie man sie für die Struktur 112a erwarten würde, spricht für die unsymmetrische Substitution entsprechend 112. Auch die übrigen spektralen Daten stehen in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

4.2.2 Methylierung von 112 zum Cyaninsalz 113

Aminobenzthiazolderivate können bekanntlich N-alkyliert werden. Das Merocyanin 112 verhält sich hierzu vollkommen analog. Die Reaktion von 112 mit Dimethylsulfat liefert nach Anionenaustausch mit Perchlorsäure in Methanol das in Ether unlösliche, gelbe Aza-Cyaninsalz 113 (Ausbeute 80%).



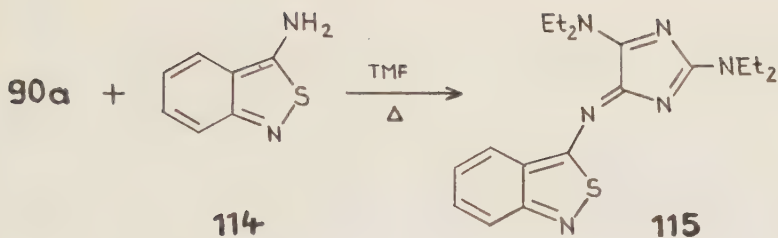
Wie Tabelle 26 entnommen werden kann, sind die ^1H -NMR-Signale der Diethylaminoreste des Salzes 113, verglichen mit denen von 112, durch die positive Ladung etwas zu tieferem Feld verschoben. Ein Singulett bei 4.1 ppm (N-CH_3) kommt als neues Signal hinzu. Die Lage der Absorptionsbanden im UV/VIS-Spektrum wird erstaunlicherweise durch die Alkylierung nicht beeinflusst. Das könnte bedeuten, daß beim Merocyanin 112 der Grundzustand ebenfalls mit Hilfe einer stark polaren Struktur beschrieben werden muß. Die Banden des IR-Spektrums sind im Doppelbindungsbereich geringfügig zu größeren Wellenzahlen verschoben.

Tabelle 26: Spektrale Daten des Cyaninsalzes 113

<u>113</u>	IR (KBr)	UV/VIS (CHCl_3)	^1H -NMR (D^6 -DMSO)	
	ν (cm^{-1})	λ_{max} (nm, log ϵ)	δ (ppm)	J (Hz)
	3060	480 (4.18)	1.36 (t, 6H)	7
	2980	450 (4.40)	1.46 (t, 6H)	7
	2940	405 (4.24)	3.9 (m_c , 6H)	
	1610	385 (4.26)	4.1 (s, 3H)	
	1545	370 (4.19)	4.41 (q, 2H)	7
	1500		7.61-	
	1090		8.33 (m, 2H)	
	750			

4.2.3 Umsetzung von 90 mit 7-Amino-benzisothiazol (114)

Setzt man statt 111 das isomere Isobenzthiazol 114 als Reaktionspartner für 90 ein, erhält man erwartungsgemäß dasin roten Nadeln kristallisierende Merocyanin 115 in einer Ausbeute von 64%.



Auch bei dieser Verbindung zeigt sich an der Aufspaltung der ^1H -NMR-Signale, wie sie auch bei 112 beobachtet werden konnte (vgl. Tabelle 27), eine Rotationshinderung der Diethylaminogruppe am C-5. Daraus ist zu folgern, daß 115 eine zu 112 analoge Struktur besitzt.

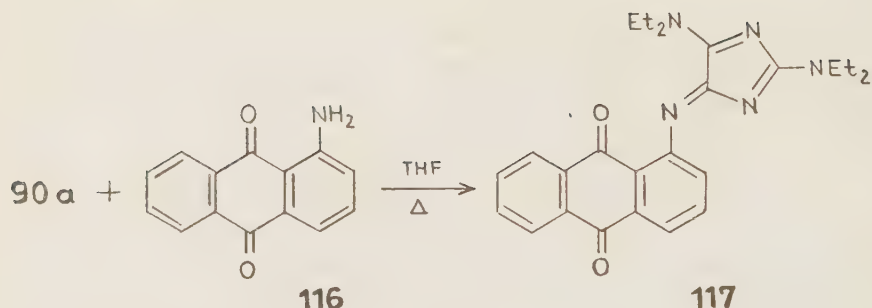
Tabelle 27: Spektroskopische Daten des Merocyanins 115

<u>115</u>	IR (KBr)	UV/VIS (CHCl_3)	^1H -NMR (CDCl_3)	
	ν (cm^{-1})	λ_{max} (nm, log ϵ)	δ (ppm)	J (Hz)
	2970	487 (4.29)	1.33 (m_c , 12H)	
	2930	463 (4.26)	3.71 (m_c , 6H)	
	1635	357 (3.99)	4.43 (q, 2H)	
	1600	340 (3.99)	6.96-	
	1540	310 (4.2)	8.1 (m, 4H)	
	1490			
	810			
	740			

2.4 Reaktion von 90a mit 1-Aminoanthrachinon (116)

Die Farbstoffeigenschaften der Merocyanine 112 und 115 waren der Anlaß, 90 auch mit 1-Aminoanthrachinon (116), einer häufig verwendeten Farbstoffkomponente, umzusetzen.

Läßt man auf eine Suspension von 90a in THF ein Äquivalent 116 über 24 Stunden in der Siedehitze einwirken, bildet sich in brauchbarer Ausbeute ein neuer Anthrachinon-Farbstoff 117.



Abfiltrieren von Diethylaminhydrochlorid und Umkristallisieren des rotbraunen Rohprodukts aus Ethanol liefert 117 in filzigen, rotbraunen Nadeln. Aus Tabelle 28 sind die IR-,UV/VIS- und ^1H -NMR-Daten von 117 zu ersehen. Die Daten von 116 sind zum Vergleich mit angegeben.

Tabelle 28: Spektrale Daten von 116 und 117

<u>116</u>	IR (KBr) γ (cm^{-1})	UV/VIS (Aceton) λ_{max} (nm, log ϵ)	^1H -NMR δ (ppm) J (Hz)
	3420 3310 1665 1635 1605 1590 1545 800 740	465 (4.09)	7.53 (m_c , 5H) 8.16 (m_c , 2H) (CDCl_3 -DMSO; 1:1)
<u>117</u>	2970 2940 1670 1550 800 755	385 (3.68)	1.13 (m_c , 12H) 3.5 (m_c , 6H) 4.33 (q, 2H) 7 7.46 (m_c , 5H) 8.08 (m_c , 2H) (CDCl_3)

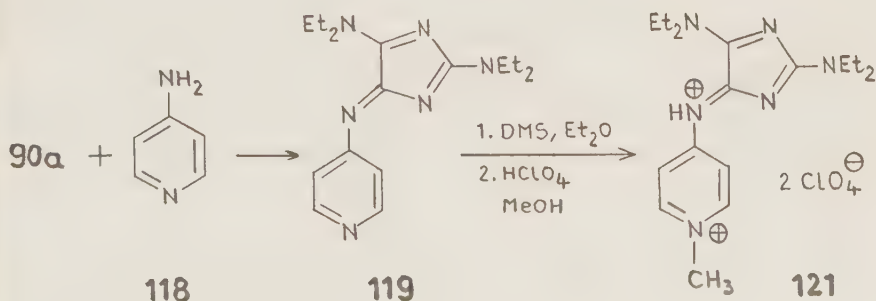
Wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 117 hervorgeht, unterbleibt auch in diesem Fall die Substitution am C-2 des cyclischen Sal-

zes 90.

Obwohl 117 das längere konjugierte System enthält, ist die längstwellige Absorptionsbande im UV/VIS-Bereich von 465 nm (116) zu 385 nm hypsochrom verschoben. Dieser Effekt läßt sich erklären, wenn man sich die Rolle der Aminogruppe von 116 klarmacht. Durch die Möglichkeit der Resonanz zwischen Amino- und Ketogruppe besitzt 116 ein für Merocyanine typisches Strukturelement. Die Überführung des Aminorestes in eine substituierte Imino-Einheit schwächt die Donorfähigkeit dieses Restes, so daß das Donor-Akzeptor-Resonanzsystem, das für die Farbgebung verantwortlich ist, geschwächt wird. Zusätzlich dürfte eine sterisch bedingte Verdrillung der beiden Ringsysteme für eine Erklärung der Hypsochromie in Frage kommen.

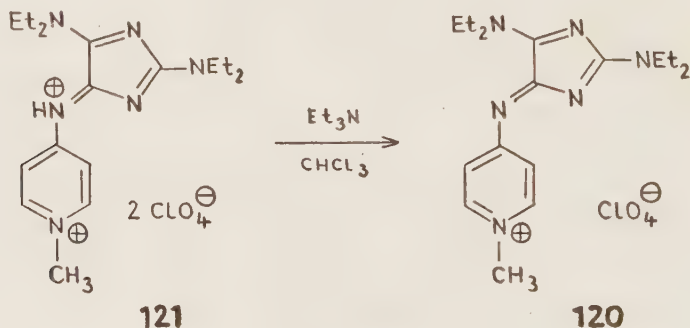
4.2.5 Umsetzung von 90a mit 4-Aminopyridin (118)

Aminopyridin 118 läßt sich in siedendem Methylenchlorid mit 90a zur Reaktion bringen. Trotz chromatographischer Reinigung konnte 119 nur als gelbes Öl erhalten werden. Um dennoch ein kristallines Derivat von 119 herzustellen, wurde 119 mit Dimethylsulfat methyliert. Trennt man das sich abscheidende gelbe Produkt ab und behandelt seine konzentrierte methanolische Lösung mit einem Überschuß an 70 proz. Perchlorsäure, fallen nach vorsichtiger Zugabe von Diethylether farbl. Nadelchen aus. Den Analysendaten und den spektroskopischen Eigenschaften nach (vgl. Tabelle 29) handelt es sich bei dem entstandenen Produkt um das Di-Perchlörat 121, das nur durch Protonierung des Cyanin-Salzes 120 gebildet worden sein kann.



121 zersetzt sich in kristalliner Form nicht, ist in Lösung aber nur in Gegenwart von Säuren beständig.

Die Deprotonierung des Salzes 121 mit Triethylamin in Chloroform setzt das gelbe Cyanin-Salz 120 frei, das aus Essigester/Isopropanol umkristallisiert gelbe Nadeln ergibt.



Das Auftreten einer zweiten positiven Ladung wird auch im ^1H -NMR-Spektrum von 121 sichtbar. Vor allem die Signale, die den Protonen des Pyridinium-Teils zugeordnet werden, sind im Vergleich zu denen von 118 nach tiefem Feld verschoben. Die Signale von 120 liegen erwartungsgemäß zwischen denen von 121 und 118. In Tabelle 29 sind die spektralen Daten von 120, 121 und 118 zusammengefaßt.

Tabelle 29: Spektroskopische Daten von 120, 121 und 118

<u>120</u>	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} (nm, log ϵ)	^1H -NMR δ (ppm) J (Hz)
	3060 2940 1640 1600 1550 1500 1085 860	435 (4.24) 355 (4.16) 245 (4.19)	1.3 (t, 12H) 7 3.76 (q, 6H) 7 4.26 (q, 2H) 7 4.26 (s, 3H) 7.92 (d, 2H) 8 8.44 (d, 2H) 8 (CDCl_3)
<u>121</u>	3125 2980		1.36 (m_c , 12H) 3.85 (m_c , 6H)

Fortsetzung von Tabelle 29:

<u>121</u>	2900 2500 1725 1695 1515 1085		4.2 (q , 2H) 7 4.43 (s , 3H) 7.73 (d , 2H) 8 8.91 (d , 2H) 8 9.84 (s , 1H) (CDCl ₃ , D ⁶ -DMSO, 1:1)
<u>118</u>			5.58 (d, 2H) 8 6.50 (d, 2H) 8 8.03 (s, 2H)

4.3 Reaktionen von 90a mit Hydrazinen

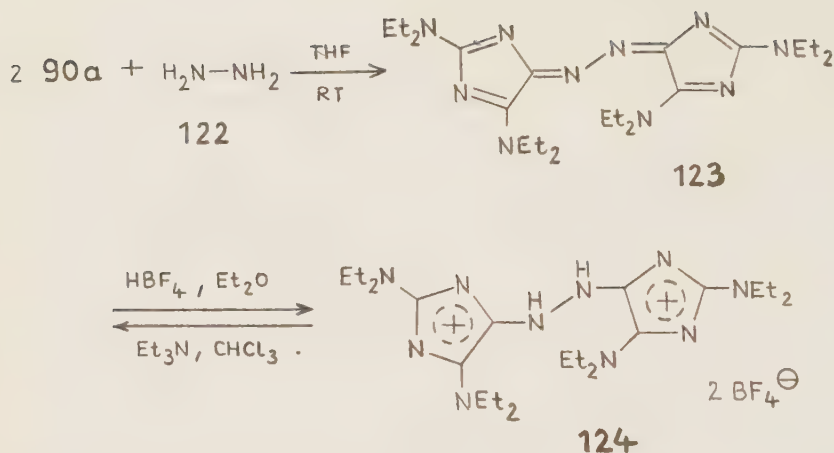
Aufgrund der erfolgreichen Umsetzungen des 1.3-Diazacyclopentadienylum-Salzes 90 mit primären Aminen zu neuen Merocyaninen bzw. Azacyaninsystemen, lag der Gedanke nahe, auch Hydrazine als Reaktionspartner für 90a einzusetzen. Daß dies möglich ist, beschreibt dieses Kapitel, das sich mit Reaktionen des cyclischen Salzes 90a mit Hydrazin und 2.4-Dinitrophenylhydrazin beschäftigt.

4.3.1 Umsetzung von 90a mit Hydrazin-Hydrat (122)

Die Bifunktionalität des Hydrazinmoleküls schien sehr gut geeignet zu sein, zwei Moleküle 90 über eine Hydrazino-Brücke miteinander zu verknüpfen.

Zwei Äquivalente 90a reagieren wunschgemäß mit einem Äquivalent Hydrazin-Hydrat (122) in THF schon bei 25°C zu einer tiefroten Lösung, die nach Aufarbeitung ein rotes Öl (123) ergibt.

Durch zweifache Protonierung mit überschüssiger Fluoroborsäure kann das nicht weiter gereinigte Öl in das Di-Fluoroborat 124 umgewandelt werden, das aus Isopropanol in hellgelben, golden schimmernden Nadeln kristallisiert.



Das UV/VIS-Spektrum von 124 zeigt wie das des cyclischen Salzes 90 eine Bande bei 330 nm. Daneben absorbiert 124 auch noch bei 270 nm. Die Übereinstimmung der Lage der längstwelligen Bande deutet darauf hin, daß das Dikation 124 in der angegebenen Form vorliegt.

Die Überführung des Salzes 124 in die freie Base 123 (rote Nadeln) gelingt durch Deprotonierung mit überschüssigem Triethylamin in Chloroform. Die Ausbeute beläuft sich auf 85%.

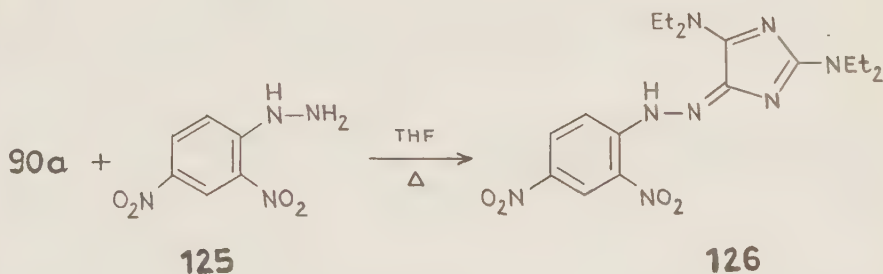
Das im Vergleich mit 124 längere mesomere System von 123 äußert sich sowohl im UV/VIS-Spektrum als auch in der Verschiebung der intensivsten Bande des IR-Doppelbindungsereichs von 1605 cm^{-1} (124) zu 1545 cm^{-1} (123). Ferner kommt in der geringen Bandenzahl des IR-Spektrums von 123 die Symmetrie der Verbindung zum Ausdruck (vgl. Tabelle 30). Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des doppelt protonierten Hydrazons 124, das unmittelbar mit dem des Salzes 90a vergleichbar ist, stimmt mit der vorgeschlagenen Struktur überein. Obwohl man eigentlich erwarten sollte, daß die Diethylaminogruppe am C-5 bzw. C-5' von 123 und 124 nicht mehr so stark rotationsgehindert ist wie in 112 und 115, zeigen beide $^1\text{H-NMR}$ -Spektren das gleiche Bandenmuster der Methylenprotonen wie bei 112 und 115.

Tabelle 30: Spektrale Daten der Verbindungen 123 und 124

<u>123</u>	IR (KBr) γ (cm ⁻¹)	UV/VIS (CHCl ₃) $\lambda_{\max}$ (nm, log ϵ)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm) J (Hz)
	2980 2940 1630 1605 1545	455 (4.23) 315 (4.38)	1.20 (m _C , 24H) 3.65 (q, 12H) 7 4.25 (q, 4H) 7
<u>124</u>	3240 2970 2930 1605 1415 1080	330 (4.48) 270 (4.15)	1.30 (m _C , 24H) 3.68 (m _C , 12H) 4.28 (q, 4H) 7 9.86 (s, 2H)

4.3.2 Herstellung des 2.4-Dinitrophenylhydrazons 126

Dinitrophenylhydrazin 125 reagiert mit 90a zum dunkelroten Hydrazon 126 (Ausbeute 80%). Allerdings muß das Reaktionsgemisch in THF 30 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt werden.



Wie das vorher beschriebene Bis-Hydrazon 123 absorbiert auch die Verbindung 126 bei 445 nm. Gegenüber 125 ($\lambda_{\max} = 350$ nm) ist die längstwellige Absorptionsbande von 126 um 95 nm bathochrom verschoben.

Die ¹H-NMR-Signale, die den vier Methylenprotonen des Diethylamino-restes am C-5 zuzuordnen sind (zwei Quartetts bei 3.75 und 4.11 ppm),

zeigen keine so stark differierenden chemischen Verschiebungen, wie sie bei 112 und 115 auftraten.

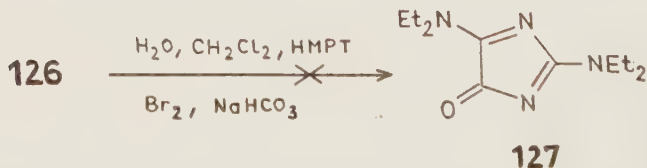
Die Tabelle 31 faßt die spektroskopischen Daten von 126 zusammen.

Tabelle 31: Spektrale Daten des Hydrazons 126

<u>126</u>	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/VIS (Aceton) λ_{max} (nm, log ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) J (Hz)
	3270	445 (4.46)	1.31 (m_c , 12H)
	2970		3.75 (q, 6H) 7
	2920		4.11 (q, 2H) 7
	1610		7.75 (d, 1H) 10
	1580		8.33 (dd, 1H) 3.10
	1550		9.21 (d, 1H) 3
	1315		12.43 (s, 1H)
	875		
	760		

4.3.3 Hydrolyseversuch von 126 zum Diazacyclopentadienon 127

Vor kurzem berichtete Olah¹³⁶ über eine sehr schonende Methode zur Freisetzung von Ketonen aus den entsprechenden Tosylhydrazonen. Diese Verfahren erschienen als geeignet, das Hydrazon 126 in das noch unbekannte 1,3-Diazacyclopentadienon 127 umzuwandeln.



Zu diesem Zweck wurde 126 in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser, HMPT und Methylenchlorid mit elementarem Brom in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat umgesetzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des so erhaltenen rotviolettten Festkörpers läßt zwar sowohl im Bereich der Signale der Diethylaminoreste als auch der Phenylprotonen Veränderungen gegenüber dem Spektrum der Ausgangsverbindung 126 erkennen, doch ist ungeklärt, ob das gewünschte Produkt tatsächlich entstanden ist.

4.4 Reaktionen von 90a mit Kohlenstoff-Nukleophilen

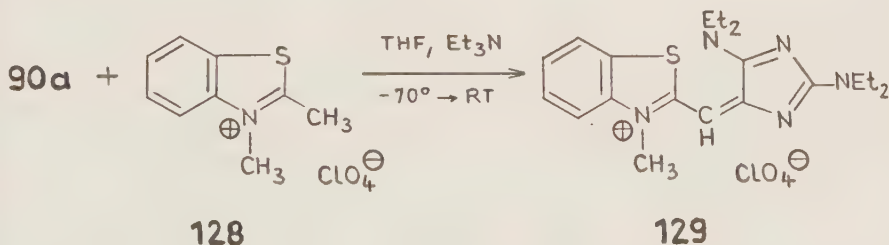
Die Umsetzungen mit Aminen und Hydrazinen haben gezeigt, daß das cyclische Kation 90 ein reaktives Elektrophil darstellt. Dieses Salz sollte deshalb auch mit potentiellen Carbanionen, wie sie beispielsweise in Enaminen, Keten-Acetalen oder CH-aciden Verbindungen vorhanden sind, Reaktionen eingehen können.

Die folgenden Kapitel sind der Synthese neuer Cyaninsalze gewidmet.

4.4.1 Umsetzung von 90a mit dem Benzthiazolium-Salz 128

N-alkylierte Benzthiazolium-Salze¹³⁷ werden bereits seit dem vorigen Jahrhundert¹³⁸ zur Synthese von Cyaninfarbstoffen verwendet, die in der Folgezeit vor allem als photographische Sensibilisatoren Bedeutung erlangten. Bei der Herstellung dieser "Thiacarbocyanine" konnten durch die gleichzeitige Verwendung einer Base wesentlich bessere Ausbeuten erzielt¹³⁹ werden. Denn erst die Deprotonierung der 2-Alkylbenzthiazolium-Salze liefert die als Nukleophil fungierenden Spezies, nämlich cyclische Keten-S,N-acetale.

90a wurde deshalb zusammen mit 2,3-Dimethylbenzthiazolium-perchlorat (128) in THF suspendiert und bei -70°C Triethylamin zugetropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine leuchtend rote Suspension. Trennt man den ausgefallenen Festkörper ab und reinigt ihn durch Ausschütteln mit Methylenchlorid/Wasser, erhält man nach Umkristallisieren aus Isopropanol rote Nadeln des Cyaninsalzes 129 in einer Ausbeute von 51%.



Das ^1H -NMR-Spektrum von 129 (vgl. Tabelle 32) zeigt zwei Multipletts bei 1.33 und 3.8 ppm, die den Protonen der Diethylaminogruppen am C-2 und C-5 zuzuordnen sind, sowie ein Singulett bei 6.55 ppm, das einem Methinproton entspricht.

Die längstwellige Absorptionsbande von 129 liegt bei 575 nm. Dies bedeutet eine bathochrome Verschiebung von 135 nm gegenüber dem früher besprochenen Aza-Analogen 113. Die von Kuhn 1951 aufgestellte Regel¹⁴⁰, der zufolge man bei Polymethinen beim Ersatz von Methingruppen gegen N-Atome Hypsochromie erwartet, wenn die Zahl der Kohlenstoffatome in den verbleibenden Teilketten ungeradzahlig ist, trifft also auch für dieses neue Cyaninsalz 129 zu.

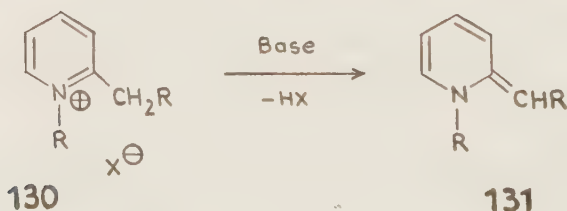
Die im IR-Spektrum registrierten Banden bei 1590 cm^{-1} und 1535 cm^{-1} liegen in der für Cyaninsysteme erwarteten Größenordnung.

Tabelle 32: Spektrale Daten des Cyaninsalzes 129

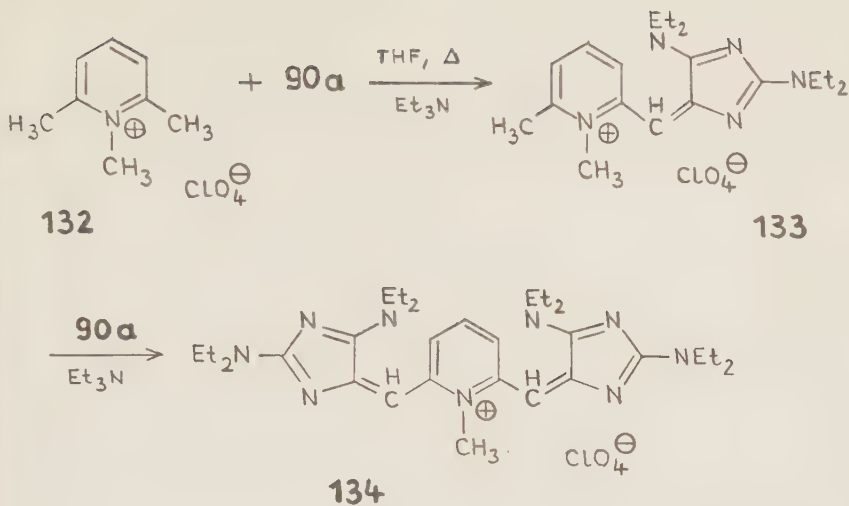
<u>129</u>	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} (nm, log ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}^6\text{-DMSO}$) δ (ppm)
	2890	575 (4.55)	1.33 (m_C , 12H)
	2940	500 (4.51)	3.86 (m_C , 8H)
	1595	410 (3.87)	4.43 (s, 3H)
	1535	390 (4.03)	6.55 (s, 1H)
	1085	375 (4.02)	7.56-
	770		8.4 (m, 4H)

4.4.2 Reaktion von 90a mit dem Pyridinium-Salz 132

N-alkylierte Pyridinium-Salze 130, die in 2, 4 oder 6-Stellung einen Alkylrest tragen, sind mit Basen zu den Enaminen 131 deprotonierbar.



Im vorliegenden Fall wurde 1.2.6-Trimethyl-pyridinium-perchlorat (132) als CH-acide Komponente verwendet. Erhitzt man eine THF-Suspension von 132 und 90a über Nacht in Gegenwart von Triethylamin, erhält man nach wässriger Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Isopropanol dunkle, metallisch grün glänzende Nadeln des Produkts 134.



Dünnschichtchromatographisch läßt sich im Rohprodukt von 134 nur eine geringe Spur des Produkts 133 nachweisen. Die Ausbeute an 134 beträgt nur 35%, da 132 und 90a im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden. Die Struktur des Cyaninsalzes 134 leitet sich aus den spektroskopischen Daten (siehe Tab.33) ab.

Tabelle 33: Spektrale Daten des Cyaninsalzes 134

<u>134</u>	IR (KBr) γ (cm^{-1})	UV/VIS (Aceton) λ_{max} (nm, log ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)
	2970	575 (4.69)	1.36 (m_c , 24H)
	2930	550 (4.67)	3.57 (m_c , 16H)
	1620	360 (4.42)	4.21 (s, 3H)
	1585		6.16 (s, 2H)
	1530		7.96 (m_c , 1H)
	1085		8.93 (m_c , 2H)
	870		
	785		
	755		

4.4.3 Umsetzung von 90a mit dem Chinolinium-Salz 135

Analog zu 132 bzw. 134 bildet sich bei der Umsetzung von 1.2-Dimethylchinolinium-perchlorat (135) mit 90a in THF in Gegenwart von Triethylamin das schwerlösliche, tiefrote Cyanin-Salz 136 (spektrale Daten siehe Tabelle 34).

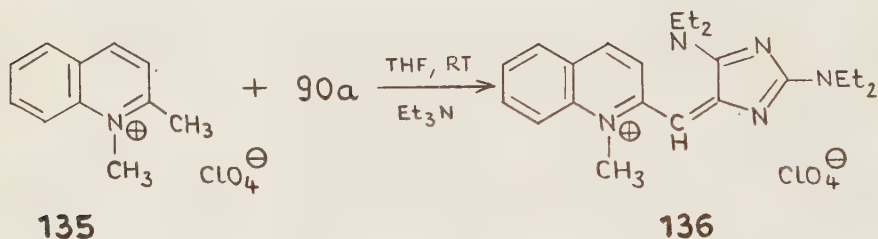


Tabelle 34: Spektrale Daten des Cyanin-Salzes 136

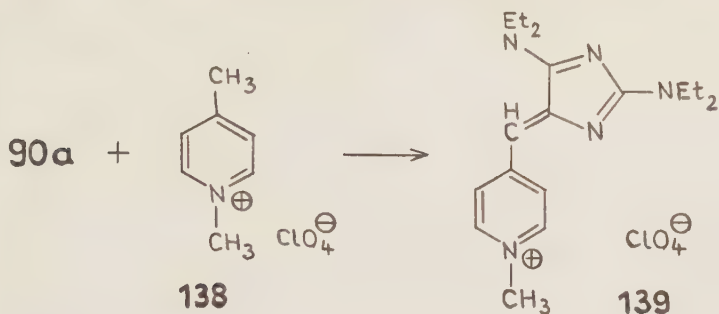
136	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV/VIS (EtOH) λ _{max} (nm, log ε)	¹ H-NMR (D ⁶ -DMSO) δ (ppm)
	3080	550 (4.55)	1.33 (m _C , 12H)
	2975	520 (4.48)	3.83 (m _C , 8H)
	2930	390 (3.94)	4.33 (s, 3H)
	1615	260 (4.21)	6.26 (s, 1H)
	1585	230 (4.26)	8.13 (m _C , 4H)
	1565		8.70 (d, 1H)
	1530		9.53 (d, 1H)
	1510		
	1085		

Der Übergang von einem polaren, protischen (Ethanol) zu einem polaren, aprotischen (Aceton) Lösungsmittel beeinflusst weder die Lage noch die Intensität der Banden des UV/VIS-Spektrums von 136.

4.4.4 Reaktion von 90a mit dem Pyridinium-Salz 138

Bei der Reaktion von 90a mit dem 4-Methyl-pyridinium-Salz 138 entstehen dunkelrote, metallisch glänzende Nadeln des Cyanin-

farbstoffs 139, wenn man eine THF-Suspension der beiden Reaktanden zusammen mit einem Äquivalent Triethylamin erhitzt (Ausbeute 75 %).



Im UV/VIS-Spektrum des Cyanin-Salzes 139 sind alle Absorptionsbanden gegenüber denen des aza-analogen Cyanin-Salzes 120 bathochrom verschoben (spektrale Daten von 139 siehe Tabelle 34).

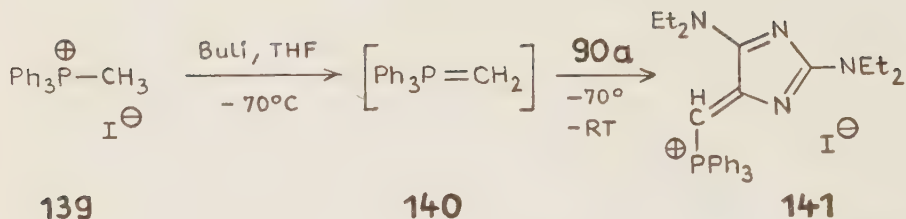
Tabelle 34: Spektroskopische Daten des Cyanin-Farbstoffs 139

<u>139</u>	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/VIS (Aceton) λ_{max} (nm, log ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}^6\text{-DMSO}$) δ (ppm)
	2980	520 (4.49)	1.26 (m_{c} , 12H)
	2940	495 (4.47)	3.75 (m_{c} , 8H)
	1645	375 (4.07)	4.05 (s, 3H)
	1590		6.13 (s, 1H)
	1540		8.43 (s, 4H)
	1525		
	1090		
	770		
	755		

4.4.5 Reaktion von 90a mit dem Phosphorylid 140

Phosphorylide¹⁴¹ besitzen die Eigenschaften von Carbanionen und sollten deshalb ebenfalls mit 90a reagieren.

Tatsächlich erhält man aus 90a und 140 das intensiv gelbe Salz 141 in einer Ausbeute von 20 %.



Das ^1H -NMR-Spektrum von 141 (vgl. Tabelle 35) zeigt für die Protonen der Diethylaminoreste ein Triplett bei 0.4 ppm und ein Multiplett bei 1.50 ppm (CH_3 -Gruppen, rel. Signalfläche 1:3) sowie ein Quartett bei 3.01 ppm und Multiplett bei 3.83 ppm (CH_2 -Gruppen, rel. Signalfläche 1:3). Das Signal des Methinprotons ist mit 5.18 ppm relativ zu den Methinprotonensignalen von 136 und 139 um etwa 1 ppm zu höherem Feld verschoben. Daraus könnte man folgern, daß der Methin-Kohlenstoff in diesem speziellen Fall stärker negativiert ist. Die Nachbarschaft eines Ethylrestes der Diethyl-aminogruppe am C-5 zu diesem "carbanionischen" Zentrum könnte für die ungewöhnliche Hochfeldverschiebung des Triplets bei 0.4 ppm und des Quartetts bei 3.01 ppm verantwortlich sein.

Tabelle 35: Spektrale Daten des Phosvohonium-Salzes 141

<u>141</u>	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} (nm, log ϵ)	^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm) J (Hz)
	3050	430 (4.04)	0.40 (t, 3H) 7
	2970	365 (3.95)	1.50 (m_C , 9H)
	2930	340 (4.20)	3.01 (q, 2H) 7
	1630		3.83 (m_C , 6H)
	1590		5.18 (d, 1H) 18
	1525		7.63-
	845		7.78 (m, 15H)

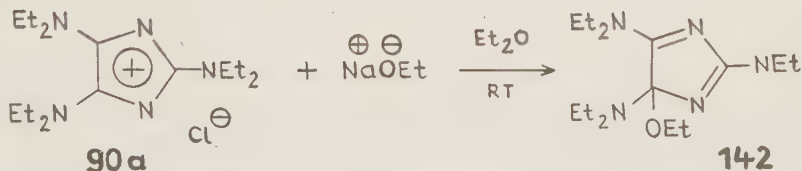
Auffallend am UV/VIS-Spektrum von 141 ist, daß der Austausch einer Diethylaminogruppe in 90 gegen einen Phosphorylidrest eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande um 90 nm verursacht. Denn aus vielen Untersuchungen an Cyaninsystemen weiß man¹⁴²

daß erst eine Verlängerung des Cyaninchromophors um eine Doppelbindungseinheit eine Verschiebung des Absorptionsmaxismus um 100 nm bathochrom bewirkt.

4.5 Synthese des cyclischen O,N-Acetals 142

Alle bisher beschriebenen Reaktionen des cyclischen Salzes 90a mit Stickstoff- oder Kohlenstoff-Nukleophilen laufen, soweit man es makroskopisch beurteilen kann, zweistufig ab: Addition des Nukleophils und anschließende Abspaltung von Diethylamin oder dessen Hydrochlorid. Im Unterschied dazu war nach der Addition eines Alkoholations an 90a unter aprotischen Bedingungen die Abspaltung des Diethylamidions nicht zu erwarten. So sollten, den gleichen Angriffsort für alle Nukleophile vorausgesetzt, auf diese Weise aus 90a neue cyclische "Amidacetale" 142 zugänglich sein.

Kantlehner¹⁴³ beschrieb vor kurzem die Herstellung von Amidaminen durch Addition von alkoholfreiem Natrium-Ethanolat¹⁴⁴ an Amidinium-Salze, wobei sich Diethylether als geeignetes Lösungsmittel erwies. Diese Methode kann ohne wesentliche Abänderungen auch auf die Synthese der cyclischen Verbindung 142 übertragen werden. Es genügt hierfür bereits, eine Suspension von 90a und Natrium-Ethanolat in Diethylether bei 25° C zwei Stunden unter Stickstoffatmosphäre zu rühren. Das Ende der Reaktion wird am vollständigen Verschwinden der gelben Farbe der Ausgangsverbindung sichtbar. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile und der Destillation des Rohprodukts im Hochvakuum erhält man das gewünschte Produkt 142 in einer Ausbeute von 50 - 60%.



Das hellgelbe Öl färbt sich bei Luftzutritt schnell rot, ist aber unter Stickstoffatmosphäre gut aufzubewahren. Tabelle 36 beinhaltet die spektralen Daten der Verbindung 142.

Tabelle 36: Spektrale Daten des O,N-Acetals 142

<u>142</u>	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CHCl_3) λ_{max} (nm, lg ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) J (Hz)
	2970 2930 2870 1600	245 (4.28)	1.15 (m_C , 21H) 2.66 (m_C , 4H) 3.50 (q, 8H) 7 4.26 (m_C , 2H)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ (ppm) C-1: 179.60, C-2: 168.26, C-3: 115.88 O- CH_2CH_3 , N- CH_2CH_3 : 57.67, 42.86, 42.44, 42.05, 41.00, 15.56, 15.20, 14.25, 11.79		

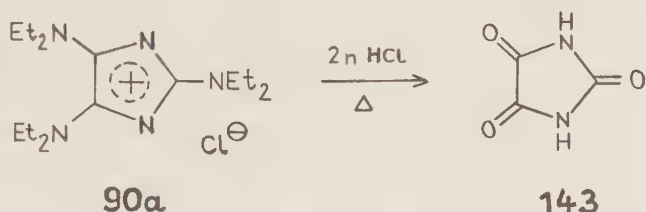
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum trägt entscheidend zur Strukturbestimmung der Verbindung 142 bei. Die Signale im Bereich der Methylenprotonen sind in Multipletts bei 2.66 und 4.26 ppm (Integralverhältnis 4:2) und ein Quartett bei 3.5 ppm aufgespalten. Das Auftreten von Multipletts beruht auf der magnetischen Nicht-Äquivalenz der Methylenprotonen einer der Diethylaminogruppen und der Ethoxygruppe, die durch die Chiralität des C-4 Atoms bedingt ist. Nur bei einer Ethanolat-Addition am C-4 aber kommt es zur Ausbildung eines chiralen Zentrums.

Auch die chemischen Verschiebungen der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der Ringatome spiegeln die asymmetrische Struktur von 142 wider: Man findet für die sp^2 -hybridisierten Ringatome zwei Signale bei 179.60 und 168.26 ppm. Das Signal des dritten C-Atoms des 5-Rings erscheint bei wesentlich höherem Feld (115.88 ppm), was auf der sp^3 -Hybridisierung dieses Zentrums beruhen dürfte. Den C-Atomen der Ethyloxy-Gruppe lassen sich die Signale bei 56.67 und 15.46 ppm zuordnen. Gegenüber den spektralen Daten des Salzes 90 sind alle Signale der Diethylaminogruppen nach höherem Feld verschoben.

Das IR-Spektrum weist außer einer sehr intensiven Bande bei 1600cm^{-1} keine weitere Bande im Doppelbindungsbereich auf.

4.6 Hydrolyse von 90a zu Parabansäure (143)

Obwohl das Salz 90a hygroskopisch ist, scheint es sich mit Wasser nur langsam umzusetzen. Erhitzt man dagegen eine Probe von 90a in 2N HCl auf 60-70°C, tritt innerhalb weniger Minuten vollständige Hydrolyse zu Parabansäure (143) ein.

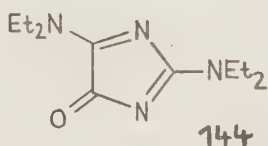


4.7 Versuche zur Reduktion von 90a mit Natriumborhydrid

90a reagiert mit Natriumborhydrid in Ethanol bei 25°C augenblicklich unter vollständiger Entfärbung der Reaktionslösung. Läßt man dann einige Tage bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre stehen, tritt eine leicht violette Verfärbung der ethanolischen Lösung auf, die beim Abfiltrieren des ausgefallen farblosen Niederschlags sehr schnell dunkel wird. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts deutet auf die Bildung mehrerer Produkte hin. Ein Versuch, sie chromatographisch aufzutrennen, scheiterte an der Zersetzlichkeit der Substanzen.

Erhitzt man das Reaktionsgemisch eine Stunde auf 78°C, bildet sich schnell eine schwarzblaue Lösung, aus der ein in Hexan lösliches violettes Öl abgetrennt werden kann, das sich in Hexan bei -35°C innerhalb von 1-2 Tagen in ein farbloses Öl unbekannter Zusammensetzung umwandelt.

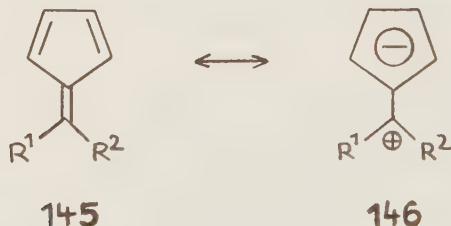
Das Massenspektrum des violetten Öls zeigt einen M^+ -peak bei $m/e = 224$. Es könnte deshalb sein, daß bei der zuletzt beschriebenen Reaktion auf ungeklärte Weise das Diaza-cyclopentadienon 144 entstanden ist.



5 Herstellung "umgepolter" Fulvene

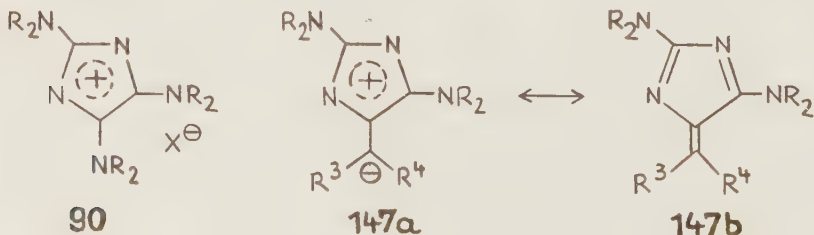
5.1 Allgemeines

Den Fulvenen, gekreuzt konjugierten Isomeren des Benzols, kommt seit den ersten erfolgreichen Synthesen von Thiele¹⁴⁵ gerade im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und aromatischem Charakter besonderes Interesse zu. Sie nehmen aufgrund ihrer Dipolmomente von ca. 1.5D ¹⁴⁶ (bei 6.6-Dialkylfulvenen) und einer Mesomerieenergie von ca. 12 kcal/mol ¹⁴⁷ (etwa $1/3$ der des Benzols) eine Mittelstellung zwischen benzoiden und olefinischen Verbindungen ein. Nach Armit¹⁴⁸ sowie Hafner¹⁴⁹ läßt sich der Bindungszustand der Fulvene qualitativ durch die Mesomerie 145 $\leftrightarrow$ 146 beschreiben.



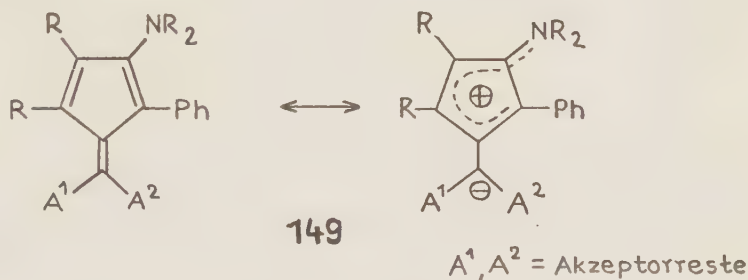
Die dipolare Form 146 ist für $R^1, R^2 =$ Alkyl mit ca. 5-10% am Grundzustand beteiligt, gewinnt aber mit zunehmendem Donorcharakter der Reste R^1 und R^2 an Bedeutung^{150,151}. Sind die Reste R^1 und R^2 dagegen Elektronenakzeptoren, so dominiert der Dien-Charakter, wie die augenblickliche Dimerisierung des Cyclopentadienons¹⁵², eines charakteristischen Vertreters dieser Gruppe, zeigt.

Die Stabilität des 1.3-Diazacyclopentadienylium-Salzes 90 und vor allem seiner Derivate schien groß genug zu sein, die Synthese neuer Fulvene 147 zu versuchen, deren Charakteristikum eine - bezogen auf 146 - "umgepolte", d.h. inverse dipolare Struktur wäre.



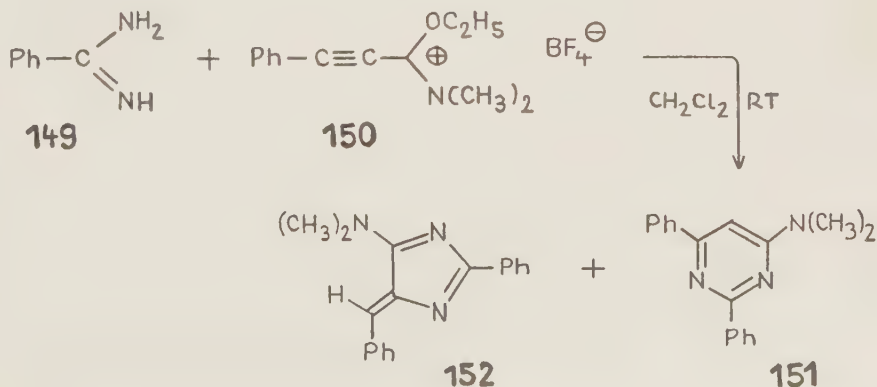
Besitzen R^3 und R^4 Akzeptoreigenschaften, sollte entsprechend zu 146 die polare Grenzstruktur 147a dominieren. Die Carbaniongruppe am C-4 wäre isoelektronisch mit der Dialkylaminogruppe des Salzes 90.

Wie ein Blick in die Literatur zeigt, ist der Gedanke einer "Fulvenumpolung" nicht neu. Eicher et.al.^{153,154} sowie Battiste¹⁵⁵ berichteten über die Synthese von 6.6-akzeptorsubstituierten Fulvenen, die in 2-Position einen Donorrest tragen. Die Autoren¹⁵³ betrachteten diese Verbindungen als Merocyanine mit einer den "normalen" Fulvenen entgegengesetzten Polarisisation.

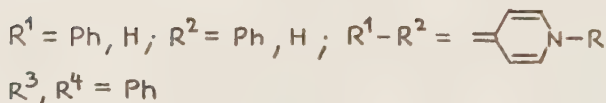
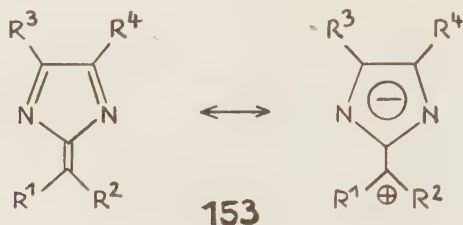


Aus den beschriebenen Reaktionen dieser Fulvene geht aber nicht eindeutig hervor, ob der neue Fulventyp die angegebene Charakteristik besitzt.

Ein einziges Beispiel für 1.3-Diaza-fulvene ist bisher bekannt geworden. Nach Viehe et.al.¹⁵⁶ soll Benzamidin (149) mit dem Salz 150 neben dem Pyrimidin 151 auch das Fulven 152 ergeben. Nähere Einzelheiten hierzu sind jedoch unseres Wissens nicht publiziert worden.



Daneben sind von anderen Autoren¹⁵⁷⁻⁶⁰ 1.4-Diaza-fulvene 153 beschrieben worden, die aber dem "normalen" Fulventyp entsprechen.



5.2 Umsetzungen von 90a mit Malonsäurederivaten

Als akzeptorsubstituierte nukleophile Bausteine, wie sie die Synthese von Verbindungen der Struktur 147 erfordert, schienen vor allem Malonsäurederivate geeignet zu sein.

Es wurde deshalb zuerst versucht, die Kalium-Salze des Malonsäuredimethylesters (154a) und des Cyanessigesters 155a, hergestellt mit Kalium-tert Butanolat in tert Butanol, mit 90a umzusetzen. Es bilden sich zwar bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit rote Lösungen, die aber aus Gemischen mehrerer Produkte bestehen, die weder säulenchromatographisch noch destillativ aufgetrennt werden konnten.

Weitere Versuche, Malonester 154 bzw. Cyanessigester 155 in Methylendichlorid direkt mit 90a (ohne Base) zu Fulvenen umzusetzen, ergeben ebenfalls rote Reaktionslösungen, aus denen Diethylaminhydrochlorid ausfällt. Die Entstehung dieses Produkts kann man nur so erklären, daß das Chloridion des Salzes 90a in einer vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion einen Anteil der CH-aciden Verbindungen deprotoniert und sich die dabei auftretenden Anionen an das cyclische Kation 90 addieren. Das im nächsten Schritt abgespaltene Diethylamin deprotoniert jetzt als die gegenüber dem Chloridion stärkere Base die CH-acide Komponente und fällt selbst als Hydrochlorid aus der Reaktionslösung aus. Die Bildung von Produktgemischen bereitete auch hier bei der Aufarbeitung große Schwierigkeiten.

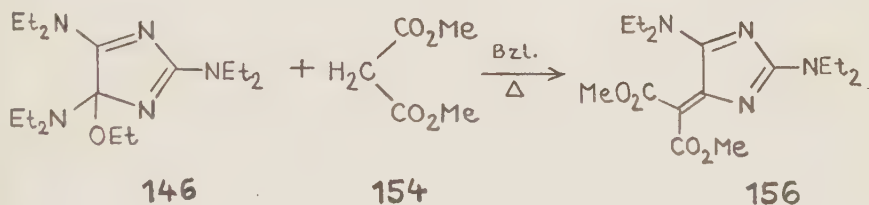
Als erfolgreich erwies sich aber ein Verfahren von Kantlehner¹⁶¹

zur Kondensation von CH-aciden Verbindung mit Amidaminalen.

5.3 Umsetzungen von 146 mit CH-aciden Verbindungen

5.3.1 Umsetzung von 146 mit Malonsäuredimethylester (154)

Legt man unter Stickstoffatmosphäre 154 in siedendem Benzol vor, tropft eine benzolische Lösung von 146 zu und entfernt gleichzeitig bei der Reaktion entstehendes Ethanol und Diethylamin durch Destillation, bildet sich sofort eine rote Lösung, aus der nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittel ein dunkelrotes Öl erhalten wird. Das Rohprodukt erstarrt nach Anreiben mit Petrolether in der Kälte zu roten Nadeln, die sich aus Hexan-Diethylether umkristallisieren lassen (Ausbeute 70%).



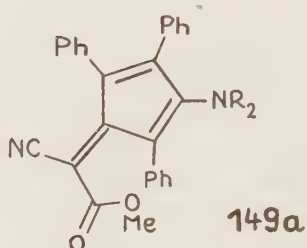
Die Struktur 156 steht mit den IR- und ^1H -NMR-Daten (vgl. Tabelle 37) in Einklang.

Tabelle 37: Spektroskopische Daten des Fulvens 156

<u>156</u>	IR (DBr) ν (cm^{-1})	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm, log ϵ)	^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm) J (Hz)
	2980	460 (3.88)	1.23 (t, 12H) 7
	2960	355 (4.14)	3.63 (q, 8H) 7
	2940		3.83 (s, 6H)
	1690		
	1625		
	1575		
	1530		

Die IR-CO-Schwingungsfrequenz ist durch die Konjugation mit der benachbarten Doppelbindung erniedrigt (1690 cm^{-1}) und liegt in der-

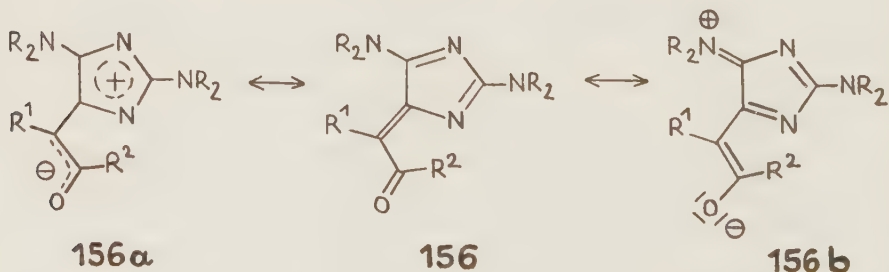
selben Größenordnung, wie sie für das verwandte Fulven 149a beschrieben wurde¹⁶².



Für eine unsymmetrische Struktur (156) spricht das Auftreten von drei Banden bei 1625 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} und 1530 cm^{-1} , die CC- bzw. CN-Doppelbindungsschwingungen entsprechen. Ein gleichartig substituiertes 1,4-Diazafulven sollte durch seine hohe Symmetrie weniger IR-aktive Schwingungen besitzen.

Die Bathochromie der Verbindung 156, verglichen mit dem cyclischen Salz 90, folgt zwanglos aus der Verlängerung des Cyaninchromophors von 90 um eine Doppelbindungseinheit. Im Hinblick auf die Farbe von 156 sollte deshalb neben der Grenzstruktur 156a auch die Grenzform 156b berücksichtigt werden, die mehr den Merocyanincharakter von 156 betont (vgl. dazu Abbildung 7).

Abbildung 7: Mesomere Grenzstrukturen der Verbindung 156



Weder die Lage noch die Intensität der UV/VIS-Banden von 156 ist von den Eigenschaften des Lösungsmittel abhängig, wie die Zusammenstellung in Tabelle 38 zeigt. Man könnte daraus folgern, daß polare und unpolare Grenzstrukturen etwa denselben Anteil am Grundzustand von

156 haben.

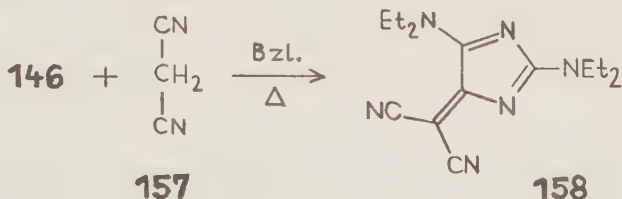
Tabelle 38: UV/VIS-Absorption von 156 in verschiedenen Lösungsmitteln

Lös.mittel	UV/VIS (nm, logε)	E _T (kcal/mol) ¹⁶³
Benzol	455 (3.94)	34.5
	350 (4.18)	
Methylen- dichlorid	455 (3.92)	46.1
	355 (4.18)	
Aceton	455 (3.92)	42.2
	350 (4.18)	
Methanol	460 (3.44)	55.5
	355 (3.63)	

Die ¹H-NMR-Signale, die man den Protonen der Diethylaminoreste zuordnet, sind gegenüber 90 um ca. 0.1 ppm hochfeldverschoben, wie man es für eine ungeladene Verbindung erwartet. Die Integration aller ¹H-NMR-Signale ergibt das richtige Verhältnis von Methoxy- zu Methylen- bzw. Methylprotonen (3:4:6).

5.3.2 Reaktion von 146 mit Malononitril (157)

Das Amidaminal 146 setzt sich mit 157 in siedendem Benzol analog zu 154 zum rotbraunen Fulven 158 um (Ausbeute 54%).



Wertvolle Strukturinformationen liefert das IR-Spektrum von 158, das für die Dicyanomethylengruppe am C-4 zwei intensive Banden bei 2220 cm⁻¹ und 2200 cm⁻¹ zeigt, sowie drei Banden im CC- und CN-Doppelbindungsereich (1630, 1590 und 1530 cm⁻¹). Die Erniedrigung der Cyan-Schwingungsfrequenz steht in Einklang mit der Struktur 158. Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich nur ein Multiplett bei 1.38 ppm und ein verbreitertes Quartett bei 3.83 ppm, die den Protonen der Diethyl -

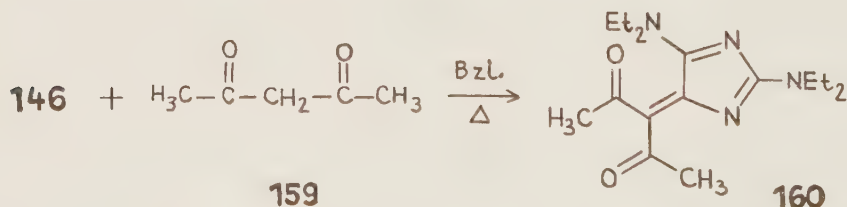
aminoreste zuzuschreiben sind. Die UV/VIS-Banden des cyanosubstituierten Fulvens 158 sind im Vergleich mit dem Fulven 156 geringfügig bathochrom verschoben. Tabelle 39 faßt die spektroskopischen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 39: Spektrale Daten des Fulvens 158

<u>158</u>	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV/VIS (CHCl ₃) λ_{max} (nm, log ϵ)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm) J (Hz)
	2980	465 (4.05)	1.33 (m _c , 12H)
	2940	360 (4.23)	3.83 (q, 8H) 7
	2220		
	2200		
	1630		
	1590		
	1510		

5.3.3 Umsetzung von 146 mit Acetylaceton (159)

Auch Acetylaceton reagiert mit 146 in siedendem Benzol unter gleichzeitiger azeotroper Entfernung entstehenden Ethanols zu einem roten Öl, dem aufgrund der spektralen Daten die Struktur des Fulvens 160 zugeschrieben wird.



Die Aufarbeitung gestaltet sich in diesem Fall etwas schwieriger. Während die Fulvene 156 und 158 nach dem Entfernen des Lösungsmittels bereits in nahezu reiner Form auskristallisieren, erfordert das Rohprodukt von 160 noch eine säulenchromatographische Reinigung, die 160 als rotes, bei Raumtemperatur nicht kristallisierendes Öl liefert. Bedingt durch das gleichzeitige Auftreten mehrerer, nicht näher identifizierter Nebenprodukte, beträgt die Ausbeute an 160 nur 17%.

Tabelle 40: Spektrale Daten des Fulvens 160

<u>160</u>	IR (Öl)	UV/VIS (CHCl ₃)	¹ H-NMR (CDCl ₃)
	ν (cm ⁻¹)	λ_{max} (nm, log ϵ)	δ (ppm) J (Hz)
	2980	450 (4.17)	1.26 (t, 6H) 7
	2940	345 (4.15)	1.40 (t, 6H) 7
	2875		2.23 (s, 3H)
	1690		2.60 (s, 3H)
	1620		3.66 (m _c , 8H)
	1610		
	1600		
	1510		
	1500		

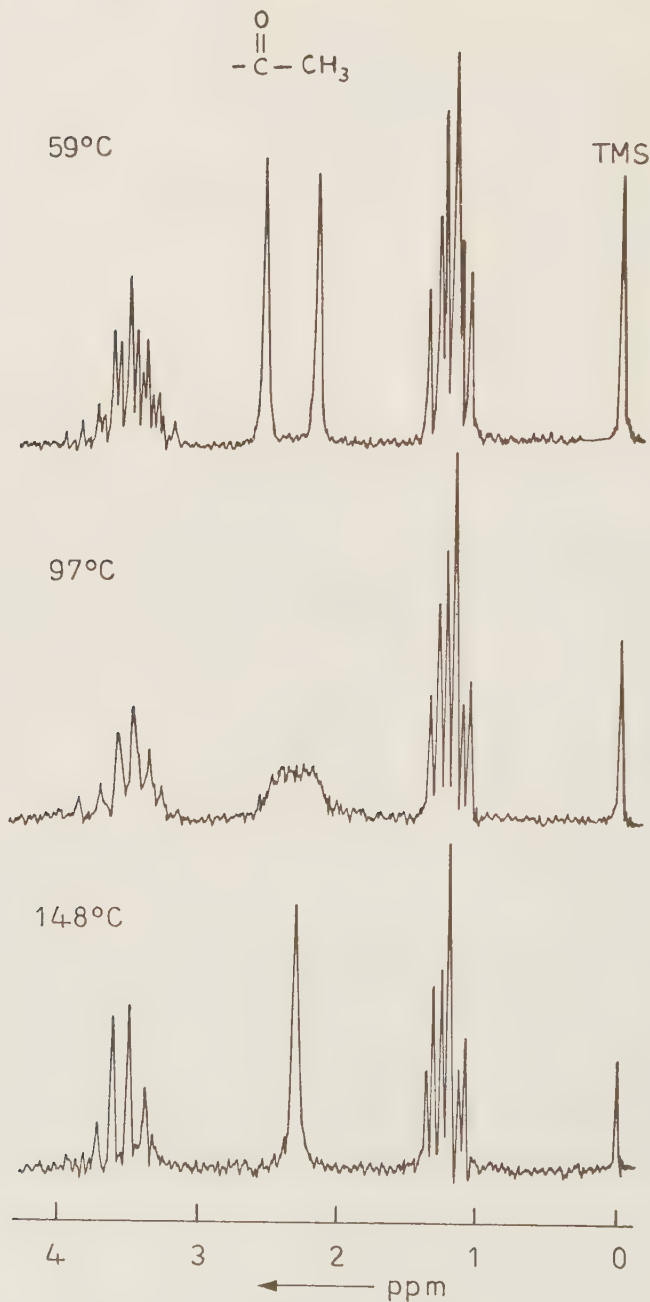
Das ¹H-NMR-Spektrum von 160 zeigt bei 40°C für die Protonen der Acetylreste Signale bei 2.23 und 2.60 ppm. Der enorme Unterschied von 0.37 ppm kann anhand einer Modellbetrachtung geklärt werden. Denn die in Formel 160 gewählte, sichelförmige Konformation der CO-Doppelbindungen, die aus sterischen Gründen bevorzugt sein dürfte¹⁶⁶, hat zur Folge, daß einer der beiden Methylreste etwa auf der verlängerten Verbindungslinie der Atome N-3 und C-4 zu liegen kommt.

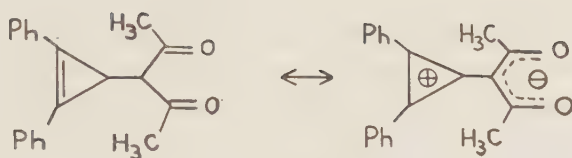
Da eine CN-Doppelbindung eine der CO-Doppelbindung vergleichbare magnetische Anisotropie verursacht¹⁶⁵, werden die Protonen der hierzu benachbarten Methylgruppe entschirmt und erscheinen deshalb tiefelfdverschoben (2.6 ppm).

Die chemische Verschiebung der Protonen der beiden Acetylreste ist stark temperaturabhängig. Wie die abgebildeten Spektren (siehe nächste Seite) erkennen lassen, koaleszieren die zugehörigen Signale bei einer Temperatur von 97°C zu einem breiten Singulett. Bei 148°C werden die Methylprotonen durch schnelle Rotation der Acetylreste magnetisch äquivalent, so daß man nur noch ein scharfes Singulett bei 2.38 ppm beobachtet.

Besitzt das Fulven 160, wie erhofft, eine "umgekehrte Polarisierung", sollte man diese Verbindung direkt mit dem Methylencyclopropen 161 vergleichen können, dessen dipolare Struktur als gesichert gelten kann¹⁶⁴.

Abbildung 8: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen
im ^1H -NMR-Spektrum von 160





161

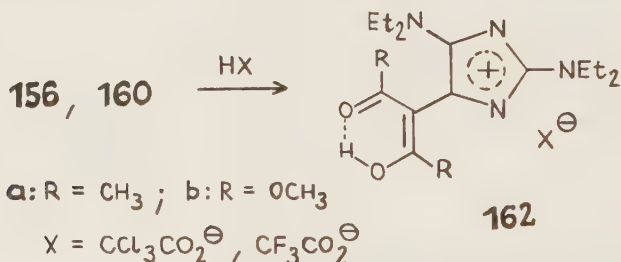
Die negative Ladung am exocyclischen C-Atom bewirkt bei 161 eine drastische Erniedrigung der Carbonyl-Schwingungsfrequenz auf 1620 cm^{-1} . Demgegenüber absorbieren die CO-Gruppen von 160 bei 1690 cm^{-1} . Der auffallende Unterschied deutet darauf hin, daß der Dipolcharakter bei 160 viel weniger stark ausgeprägt ist als bei 161 und daß Verbindungen dieser Art eventuell eher als "cyclische" Merocyanine angesehen werden müssen.

5.4 Protonierung der Fulvene 156 und 160

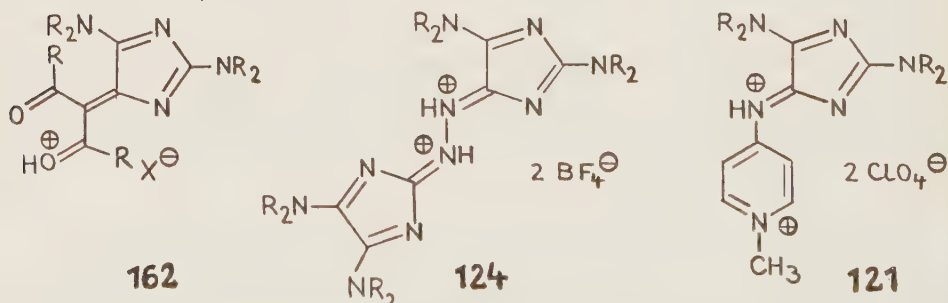
Aus den spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen 156 und 158 ist abzulesen, daß das exocyclische (C-6) Atom partiell negativ und der Fünfring-Heterocyclus partiell positiv geladen ist. Bei Umsetzungen mit Elektrophilen sollte dieser Befund auch chemisch sichtbar werden. Beispielsweise sollte C-6 oder die damit durch Konjugation verbundenen Zentren protonierbar sein, wodurch neue, nur mehr zweifach donorsubstituierte Diazacyclopentadienylium-Salze entstehen würden. Im speziellen Fall der Diester- und Diketo-Verbindung 156 und 160 sollte die Protonierung auch am Sauerstoff eintreten können.

Die qualitativ NMR-spektroskopisch verfolgten Protonierungsreaktionen der Fulvene 156 und 160 erbrachten folgende Ergebnisse: Die roten Verbindungen reagieren bei Raumtemperatur in CDCl_3 sofort mit einem Überschuß an Trichlor- oder Trifluoressigsäure zu farblosen Produkten, die charakteristische Veränderungen im ^1H -NMR-Spektren aufweisen. Die Signale der Diethylaminogruppen werden in beiden Fällen tieffeldverschoben. Auch das Signal der Methylprotonen von 156 wandert um 0.16 ppm zu tieferem Feld. Die Protonen der Acetylgruppen von 162a, die in der Ausgangsverbindung 160 zwei Singulets lieferten, ergeben nur mehr ein Singulett bei 2.73 ppm , was gegen-

über einem mittleren Verschiebungswert von 2.38 ppm in der Neutralverbindung 160 eine Tieffeldverschiebung um 0.35 ppm bedeutet. Statt eines Signals im Methinprotonen-Bereich, das eine Protonierung am C-6 angezeigt hätte, enthalten die ^1H -NMR-Spektren von 162 nur ein breites Singulett bei 12.43 ppm (162b) bzw. 9.38 ppm (162a). Obwohl die Protonierungsprodukte nicht isoliert wurden, legen die Kernresonanzspektren doch den Schluß nahe, daß tatsächlich Protonierung jeweils an der Carbonylgruppe stattgefunden hat (Bildung von 162).



Diese Folgerung paßt zu dem Befund, daß auch die strukturell mit 156 und 160 verwandten Imine wie 119 und das Hydrazon 123 am exocyclischen N-Atom zu 121 und 124 protoniert werden.



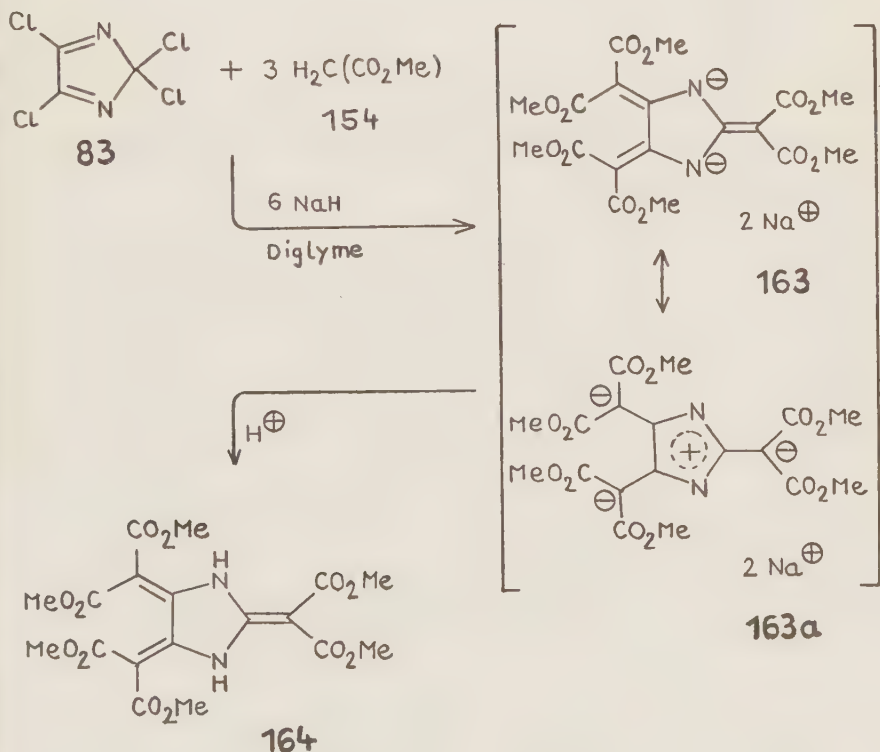
6 Weitere Umsetzungen mit Tetrachlorimidazol 83

6.1 Reaktion von 83 mit Natrium-diethylmalonat 154b

Die Reaktionen von Tetrachlorimidazol 83 mit Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Nukleophilen sind von Büchel und Erdmann¹⁰⁵ bereits untersucht worden. Dagegen ist bisher nichts über Reaktionen von 83 mit nukleophilen Kohlenstoffverbindungen bekannt geworden.

Nach der gelungenen Umsetzung von 83 mit einem sekundären Amin zum cyclischen Salz 90 war es für uns interessant, auch Informationen über die Stabilisierungsmöglichkeit eines 1,3-Diaza-cyclopentadienyl-Kations durch carbanionische Reste zu erhalten. Systeme dieser Art sollten z.B. durch Reaktion von 83 mit Natrium-Salzen von Malonsäurederivaten herstellbar sein.

Tatsächlich reagiert 83 bei Raumtemperatur mit Malonsäuredimethylester in Gegenwart von sechs Äquivalenten Natriumhydrid zu einer dunkelroten Lösung des Dianions 163. Diese Verbindung konnte nicht in Substanz gewonnen werden und wurde deshalb durch zweifache Protonierung mit methanolischer Salzsäure in das Imidazolidin 164 übergeführt.



Die Gesamtausbeute an 164, einer in gelben, filzigen Nadeln kristallisierenden Substanz, beträgt 83%. Wie die mesomere Grenzstruktur 163a andeutet, stellt 163 ein Kohlenstoffanaloges zum Salz 90 dar. Die Struktur der Verbindung 164 leitet sich aus den IR- und ^1H -NMR-Spektrum (spektrale Daten Tabelle 41) ab.

Tabelle 41: Spektroskopische Daten des Imidazolidins 164

<u>163</u>	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} (nm, log ϵ)	^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm)
	3250	395 (4.37)	3.76 (s, 6H)
	2955		3.85 (s, 12H)
	1725		13.00 (s, 2H)
	1675		
	1585		
	1205		

6.2 Versuch zur Herstellung eines Trichlor-1.3-diaza-cyclopentenylium-Salzes 165

Da Tetrachlorcyclopropen von starken Lewissäuren in Trichlorcyclopropenylium-Salze umgewandelt wird, sollte 83 eventuell ähnlich reagieren. Setzt man unter Feuchtigkeitsausschluß 83 bei -78°C in flüssigem Schwefeldioxid mit Antimonpentachlorid um, bildet sich nach kurzer Zeit ein farbloser, kristalliner Niederschlag, der bei Raumtemperatur stabil ist, aber an der Luft sofort zerfließt. Im Gegensatz zu 83 ist die Verbindung in Methylenchlorid schwer löslich. Die Elementaranalyse stimmt sehr gut, wenn man den Berechnungen ein 1:1-Addukt von 83 und Antimonpentachlorid zugrunde legt. Die spektralen Daten (UV, IR, vgl. Tabelle 42) der neuen Verbindung unterscheiden sich deutlich von denen der Ausgangsverbindung 83, so daß die Bildung des cyclischen Salzes 165 angenommen werden darf.

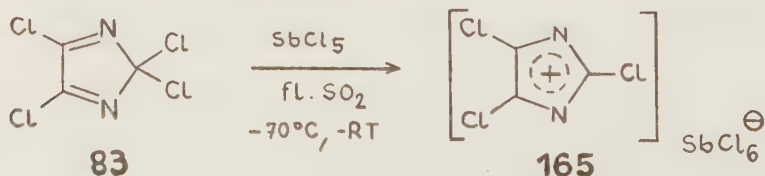


Tabelle 41: Spektrale Daten der Verbindungen 165 und 83

	IR (Hostaflon) ν (cm^{-1})	UV (CH_3CN) λ_{max} (nm, log ϵ)
<u>164</u>	1875, 1860, 1695 1660, 1570, 1535 360, 345	270 (3.94) 210 (4.04)
<u>83</u>		212 (3.14)

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 165 läßt sich nicht aufnehmen, so daß die Frage nach der Struktur von 165 noch offen ist.

C) EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Geräte

¹H-Kernresonanzspektrometer EM 360 und A 60 (Hersteller Varian)
(alle Kernresonanzspektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen)

¹³C-Kernresonanzspektrometer XL 100-15 (Hersteller Varian)

IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Routinemess.) (Hersteller Perkin Elmer)

Selbstregistrierendes UV-Spektrometer DMR 10 (Hersteller Zeiss)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel zur Säulenchromatographie 62-200 µm" der Firma Woelm, Eschwege, verwendet.

Säule A: Länge 50 cm, Durchmesser 2 cm, Füllhöhe 30 cm

Säule B: Länge 80 cm, Durchmesser 3.5 cm, Füllhöhe 60 cm

Dünnschichtchromatographie: DC-Alurolle, Kieselgel 60 F 254 der Firma Merck

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften^{168, 169}. HMPT wurde nach Vorschrift¹⁶⁹ getrocknet.

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

Abkürzungen

DMS	Dimethylsulfoxid
THF	Tetrahydrofuran
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretrisamid
im Vak.	im Vakuum

Verwendete Heteroparameter (HMO-Rechnungen)

$$\alpha_x = \alpha_C + h_x \cdot \beta_{CC} ; \beta_{xy} = k_{xy} \cdot \beta_{CC}$$

$$\begin{array}{lllll} h_{\ddot{O}} = 1.0 & k_{C\ddot{O}} = 1.0 & h_{\dot{N}} = 0.5 & k_{C\dot{N}} = 1.0 & h_{\ddot{N}} = 1.5 \\ h_{\dot{S}} = 1.0 & k_{C\dot{S}} = 0.7 & h_{\ddot{O}} = 2.0 & k_{C\ddot{O}} = 1.0 & k_{C\ddot{N}} = 1.0 \end{array}$$

1) N¹-Phenyl-N²-(4-methoxyphenyl)-formamidin (33c)

4.92 g (40 mmol) N-Phenyl-formimidoethylester (30) und 5.96 g (40 mmol) 4-Anisidin (31c) wurden in 20 ml Ether über Nacht magnetisch gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt und mehrmals mit Ether gewaschen. Ausbeute 6.32 g (40 %), farblose Nadeln (aus Ligroin), Schmp. 98-100°C.

C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O (226.1)	Ber.	C 74.35	H 6.19	N 12.38
	Gef.	C 74.45	H 6.11	N 12.31

2) N¹-Phenyl-N²-(4-methylthiophenyl)-formamidin (33d)

9 g (60 mmol) 30 und 9.64 g (60 mmol) 4-Methylthio-anilin (31d) wurden in 20 ml Tetrahydrofuran 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i.Vak. eingedampft und der helle Rückstand aus Ligroin/Ethanol umkristallisiert. Ausb. 19 g (98 %), farblose Nadelchen, Schmp. 131-33°C.

C ₁₄ H ₁₄ N ₂ S (242.1)	Ber.	C 69.43	H 5.78	N 11.56
	Gef.	C 69.11	H 5.90	N 11.90

3) N¹-Phenyl-N²-(4-chlorphenyl)-formamidin (33f)

Analog Versuch 1) aus 5.95 g (40 mmol) 30 und 5.19 g (40 mmol) 4-Chlor-anilin (31f). Ausb. 5.8 g (64 %), farblose Nadeln (aus Ligroin), Schmp. 129-32°C.

C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ (230.1)	Ber.	C 67.71	H 4.77	N 12.14
	Gef.	C 67.74	H 4.77	N 12.12

4) N¹-Phenyl-N²-(4-cyanphenyl)-formamidin (33g)

Eine Mischung von 4.47 g (30 mmol) 30 und 3.54 g (30 mmol) 4-Aminobenzonitril (31g) in 30 ml Tetrahydrofuran wurde portionsweise mit

0.72g(30 mmol) Natriumhydrid versetzt. Die Reaktionslösung wurde bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung (3h) auf 80-90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden der Lösung vorsichtig 25 ml Wasser und anschließend zur besseren Phasentrennung noch 10 ml Ether zugesetzt. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Verdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des festen Rückstands aus Ligroin/n-Propanol lieferte 2.2 g (33 %) farblose Nadeln, Schmp.160°C.

$C_{14}H_{11}N_3$	Ber.	C 75.99	H 5.01	N 18.99
(224.1)	Gef,	C 76.27	H 5.22	N 18.86

5) N¹-Phenyl-N²-benzyl-formamidin (37)

Analog Versuch 1) aus 5.95 g (40 mmol) 30 und 4.25 g (40 mmol) Benzylamin. Ausb. 3.6 g (43 %), farblose Nadeln (aus Ligroin/wenig Ethanol), Schmp. 72-74°C.

$C_{14}H_{14}N_2$	Ber.	C 76.96	H 6.71	N 13.33
(210.3)	Gef.	C 80.06	H 6.75	N 13.18

6) N¹-(4-methyloxyphenyl)-benzamidin (41b)

Eine Mischung aus 10.3 g (100 mmol) Benzonitril (40) und 12.15 g (100 mmol) 4-Anisidin (43b) wurde bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 20 Minuten mit 13.3 g (100 mmol) Aluminiumtrichlorid versetzt und anschließend 20 Minuten lang auf 160°C erhitzt. Die dabei entstandene Schmelze wurde in noch heißem Zustand vorsichtig in 200 ml verdünnte Salzsäure (200 ml Wasser und 4 ml konz.Salzsäure) eingegossen. Nach Zugabe von 4 g Aktivkohle wurde die Lösung heiß filtriert und das Filtrat mit 200 ml Kaliumhydroxid-Lösung (44 g festes Kaliumhydroxid und 200 ml Wasser) behandelt. Dabei fiel ein flockiger Feststoff aus, der abgesaugt und umkristallisiert wurde. Ausb. 15.1 g (67 %), farblose Nadeln (aus Benzol), Schmp. 105-108°C.

$C_{14}H_{14}N_2O$	Ber.	C 74.35	H 6.16	N 12.78
(226.5)	Gef.	C 74.77	H 6.29	N 12.12

7) N^1 -(4-chlorphenyl)-benzamidin (41c)

In eine Lösung von 10.3 g (100 mmol) 40 und 12.7 g (100 mmol) 4-Chlor-anilin (43c) in 40 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid wurden unter Stickstoff bei 0°C portionsweise 2.4 g (100 mmol) Natriumhydrid eingetragen und bei 0°C anschließend bis zum Ende der Gasentwicklung (4h) magnetisch gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann auf 500 ml Eiswasser gegossen und der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Ausb. 4.4 g (19 %), farblose, glänzende Nadelchen (aus Hexan/Isopropanol), Schmp. 112-14°C.

$C_{13}H_{11}ClN_2$	Ber.	C 67.69	H 4.76	N 12.14
(230.6)	Gef.	C 67.76	H 4.82	N 11.89

8) N^1 -(4-acetylphenyl)-benzamidin (41d)

Analog Versuch 7) aus 8.25 g (80 mmol) 40 und 10.8 g (80 mmol) 4-Aminophenyl-methyl-ke-ton (43d). Ausb. 4 g (21 %), hellgelbe Nadeln (aus n-Propanol/Ethanol), Schmp. 169-71°C.

$C_{15}H_{14}N_2O$	Ber.	C 75.64	H 5.87	N 11.75
(238.2)	Gef.	C 75.35	H 5.94	N 11.69

9) N^1 -(4-cyanphenyl)-benzamidin (41e)

Analog Versuch 7) aus 10.3 g (100 mmol) 40 und 11.8 g (100 mmol) 4-Aminobenzonitril (43e). Ausb. 16.4 g (74 %), farblose, glänzende Nadeln. (aus n-Propanol), Schmp. 145-49°C.

$C_{14}H_{11}N_3$	Ber.	C 76.03	H 4.97	N 18.99
(221.1)	Gef.	C 76.27	H 5.22	N 18.86

10) N¹-Phenyl-4-chlor-benzamidin (41g)

Analog Versuch 7) aus 9.3 g (100 mmol) Anilin (43a) und 13.7 g (100 mmol) 4-Chlor-benzonitril (44b). Ausb. 5.2 g (23 %), silbrig glänzende, farblose Schuppen (aus Hexan/ Isopropanol), Schmp. 151-52°C.

C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ (230.6)	Ber.	C 67.69	H 4.76	N 12.14
	Gef.	C 67.69	H 4.99	N 11.90

11) N¹-Phenyl-4-brom-benzamidin (41h)

Analog Versuch 7) aus 3.72 g (40 mmol) 43a und 7.36 g (40 mmol) 4-Brom-benzonitril (44c). Ausb. 2.3 g (18 %), hellgelbe Blättchen (aus Petrolether/Ethanol), Schmp. 138-39°C.

C ₁₃ H ₁₁ BrN ₂ (275.1)	Ber.	C 56.75	H 4.03	N 10.18
	Gef.	C 56.67	H 3.89	N 10.02

12) N¹-Phenyl-4-cyan-benzamidin (41i)

Analog Versuch 7) aus 7.4 g (80 mmol) 43a und 10.2 g (80 mmol) p-Phenylen-carbodinitril (44d). Ausb. 7.6 g (45 %), farblose, glänzende Schuppen (aus Isopropanol), Schmp. 218-19°C.

C ₁₄ H ₁₁ N ₃ (221.3)	Ber.	C 75.99	H 5.01	N 18.99
	Gef.	C 75.85	H 5.12	N 19.30

13) N¹-(4-cyanphenyl)-4-methyloxy-benzamidin (41k)

Analog Versuch 7) aus 5.9 g (50 mmol) 4-Amino-benzonitril (43e) und 6.65 g (50 mmol) 4-Methyloxy-benzonitril (44a). Ausb. 2.5 g (20 %), farblose Schuppen (aus Petrolether/Isopropanol), Schmp. 180-82°C.

C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O (251.2)	Ber.	C 71.73	H 5.17	N 16.72
	Gef.	C 71.57	H 5.27	N 16.47

14) Umsetzung von 41a mit Methyljodid

Das Gemisch aus 3.9 g (20 mmol) 41a und 2.52 g (20 mmol) Dimethyl-

sulfat in 40 ml Chloroform wurde 18 h auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung im Scheidetrichter 3x mit 10 ml einer 10 proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Anschließend wurde die organische Phase mit 2x 10 ml Wasser nachgewaschen und nach Abtrennen der wässrigen Phase die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Lösungsmittels das leicht bräunliche Öl ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

15) N¹-Phenylsulfonyl-N²-methyl-formamidin (50a)

Zu einer Lösung von 1.5 g (7 mmol) N-Phenylsulfonyl-formiminoethyl-ester (51a) in 10 ml absol. Ethanol wurden bei Raumtemp. 2 ml einer 10 proz. wässrigen Methylaminlösung (Überschuß) getropft und die Reaktionsmischung 2 h gerührt. Dann wurde das überschüssige Methylamin und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das ölige Rohprodukt mit Ether angerieben. Ausb. 0.76 g (55 %), farblose, derbe Prismen (aus wenig Ethanol), Schmp. 122-24°C.

C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 48.49	H 5.04	N 14.14	S 16.18
(198.1)	Gef.	C 48.78	H 5.30	N 14.07	S 16.19

16) N¹-Phenylsulfonyl-N²-benzyl-formamidin (50b)

Zu einer Lösung von 6.4 g (30 mmol) 51a in 20 ml wasserfreiem Ethanol wurden bei Raumtemp. 3.2 g (30 mmol) Benzylamin gegeben und das Gemisch bei der gleichen Temp. 30 min gerührt. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 3.3 g (40 %), farblose, derbe Nadeln, Schmp. 105-107°C.

C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 61.33	H 5.10	N 10.21
(274.1)	Gef.	C 60.95	H 5.35	N 10.21

17) N¹-Phenylsulfonyl-N²-benzyl-N²-methyl-formamidin (50c)

Eine Lösung von 2.13 g (10 mmol) 51a und 1.2 g (10 mmol) N-Methylbenzylamin in 5 ml Ethanol wurde bei Raumtemp. 10 min gerührt. Danach wurde der ausgefallene farblose Niederschlag abgesaugt. Ausb. 2.5 g (87 %), farblose Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 123-25°C.

$C_{15}H_{16}N_2O_2S$ (288.2)	Ber.	C 62.51	H 5.55	N 9.71	S 11.12
	Gef.	C 62.65	H 5.71	N 9.71	S 10.39

50c ist mit dem Reaktionsprodukt der Alkylierung von 55b identisch (Schmp. 122°C).

18) N¹-(4-Methylphenylsulfonyl)-N²-benzyloxy-formamidin (50d)

Eine Mischung von 2.4 g (11.3 mmol) 51b und 1.4 g (11.3 mmol) Benzylhydroxylamin in 20 ml Ether wurde bei Raumtemp. 2h magnetisch gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein helles Öl zurück, das nach Anreiben mit Hexan/Methylenchlorid zu farblosen Flocken erstarrte. Ausb. 2 g (61 %), farblose Kristalle (aus Hexan/Methylenchlorid), Schmp. 79-81°C.

$C_{14}H_{14}N_2O_3S$ (290.1)	Ber.	C 57.95	H 4.82	N 9.65
	Ber.	C 57.67	H 4.91	N 8.92

19) N¹-Phenylsulfonyl-N²-dimethylamino-formamidin (50e)

Zu einer Lösung von 6.4 g (30 mmol) 51a in 25 ml wasserfreiem Ether wurden bei Raumtemp. 1.8 g (30 mmol) N,N-Dimethylhydrazin getropft. Nach beendeter Zugabe wurde der gebildete Feststoff abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das Produkt fiel in analysenreiner Form an. Ausb. 4.15 g (61 %), farblose Nadeln, Schmp. 108-9°C.

$C_9H_{13}N_3O_2S$ (227.1)	Ber.	C 47.59	H 5.72	N 18.49
	Gef.	C 47.51	H 5.62	N 18.59

20) N¹-(4-Methylphenylsulfonyl)-N²-tert butyl-formamidin (50f)

Zu einer Suspension von 7.0 g (41 mmol) 4-Toluolsulfonamid in 10 ml wasserfreiem Ethanol wurden bei Raumtemp. 7.9 g (41 mmol) N-tertButylformimido-benzylester (52) gegeben. Das Gemisch wurde anschließend auf 50°C (20 min) erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Feststoff abgesaugt. Ausb. 4.3 g (41 %), farblose, glänzende Blättchen (aus Ethanol), Schmp. 112-115°C.

$C_{12}H_{18}N_2O_2S$ (254.1)	Ber.	C 56.71	H 7.08	N 11.01	S 12.59
	Gef.	C 56.98	H 7.06	N 11.01	S 12.14

21) Umsetzung von 54 mit 4-Toluolsulfonamid

a) Eine Mischung aus 1.68 g (20 mmol) N-Cyan-formimidomethylester (54) und 3.42 g (20 mmol) 4-Toluolsulfonamid wurde in 10 ml Methanol bei Raumtemp. 12h gerührt. Nach weitgehendem Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Dampfbad und abkühlen auf Raumtemp. kristallisierte der Rückstand in farblosen Nadeln. Durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des aus Essigester umkristallisierten Feststoffes konnte eine Entstehung von 53 ausgeschlossen werden.

b) Eine Lösung von 1.68 g (20 mmol) 54 und 3.4 g (20 mmol) 4-Toluolsulfonamid in 20 ml Methanol wurde 3 Tage am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der farblose Rückstand aus Essigester/Hexan umkristallisiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des Produkts ergab, daß nur 4-Toluolsulfonamid isoliert wurde.

22) Umsetzung von 54 mit Benzolsulfonamid in Gegenwart von Natrium-ethanolat

Zu einer aus 1.5 g (65.5 mmol) metall. Natrium und 25 ml wasserfreiem Ethanol bereiteten Natrium-ethanolat-Lösung wurden 10.3 g (65.5 mmol) Benzolsulfonamid gegeben. Nach 10 minütiger Reaktionszeit bei Raumtemp. wurden 5.5 g (65.5 mmol) 54 zugetropft. Daraufhin entstand aus der Reaktionssuspension sofort eine klare Lösung, aus der sich bei weiterem Rühren innerhalb von 1h ein farbloser Feststoff abschied. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der farblose, feste Rückstand in 250 ml Wasser suspendiert. Durch anschließende Filtration wurde nicht umgesetztes Benzolsulfonamid entfernt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit 20 ml 2N Salzsäure angesäuert und mit insgesamt 200 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte ein farbloses Öl, das in der Kälte zu farblosen Kristallen erstarrte. Die $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopische Untersuchung des Produkts zeigte nur das Entstehen eines symmetrischen N-Phenylsulfonyl-formamidins an. Ausb. 9 g (66 %) bezogen auf die eingesetzte Menge an 54.

23) Umsetzung von N-Ethoxycarbonyl-formimidoethylester mit Benzolsulfonamid in Gegenwart von Natrium-ethanolat

Analog Versuch 22) unter Verwendung von 3 g (20.7 mmol) N-Ethoxycarbonyl-formimidoethylester und 3.25 g (20.7 mmol) Benzolsulfonamid. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des isolierten Produkts zeigt die Bildung des gleichen Produkts wie bei 22) an. Ausb. 4.1 g (61 %) bezogen auf die eingesetzte Menge an Imidoester.

24) Umsetzung von 51 mit Carbaminsäureethylester

Die Lösung aus 1.1 g (5.16 mmol) 51 und 0.46 g (5.16 mmol) Carbaminsäureethylester in 3ml wasserfreiem Ethanol wurde 1h zum Sieden erhitzt und danach das Lösungsmittel im Vakuum andestilliert. Der teils ölige, teils feste Rückstand wurde in 10 ml Ether aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vak. eingengt. Das ölige Rohprodukt kristallisierte beim Stehenlassen durch. Der Feststoff wurde aus Essigester/Hexan umkristallisiert. Schmp. 123-25°C. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung zeigte aber, daß nicht das gewünschte Produkt isoliert wurde.

25) N¹-Phenylsulfonyl-N²-phenyl-formamidin (59a)

Zu einer Lösung von 3.2 g (15 mmol) 51a in 10 ml Essigester wurden 1.4 g (15 mmol) Anilin gegeben und die Mischung bei Raumtemp. 48h magnetisch gerührt. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt. Ausb. 3.5 g (84 %), farblose Nadeln (aus Essigester), Schmp. 236-37°C. (Lit.⁶³ ohne Schmp.Angabe)

26) N¹-Phenylsulfonyl-N²-(4-ethoxycarbonylphenyl)-formamidin (59b)

4 g (18.8 mmol) 51a und 3 g (18.8 mmol) 4-Amino-benzoesäureethylester (58a) wurden 10 min auf 150°C erhitzt, wobei die zuerst flüssige Mischung erstarrte. Man ließ die Reaktionsmischung weitgehend erkalten, versetzte sie mit 20 ml wasserfreiem Ethanol und kochte nochmals 12 h bei 78°C. Beim Abkühlen schieden sich farblose Kristalle ab, die abgesaugt wurden. Ausb. 4.4 g (70 %), farblose Kristalle (aus Ethanol), Schmp. 157-59°C.

$C_{16}H_{16}N_2O_4S$ (332.3)	Ber.	C 59.82	H 4.84	N 8.42
	Gef.	C 59.45	H 4.89	N 8.56

27) N¹-Phenylsulfonyl-N²-(4-ethoxycarbonylphenyl)-N²-methyl-formamidin (60b)

Aus 1.66 g (5 mmol) 26 und 0.12 g (5 mmol) Natriumhydrid sowie 0.63 g Dimethylsulfat (5 mmol). Ausb. 1.54 g (82 %), farblose Nadeln (aus Essigester), Schmp. 106-107°C.

28) N¹-Phenylsulfonyl-N²-(4-cyanphenyl)-formamidin (59c)

0.96 g (40 mmol) Natriumhydrid wurden in 40 ml wasserfreiem THF suspendiert und zu dieser Suspension wurden 8.52 g (40 mmol) 51 sowie 4.72 g (40 mmol) 4-Amino-benzonitril gegeben. Das Gemisch wurde bis zum Ende der Gasentwicklung auf 50 - 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden vorsichtig 15 ml verdünnte Salzsäure zugefügt. Die wässrige Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und verworfen, die organische Phase wurde zweimal mit 10 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein kristalliner Feststoff, der aus n-Propanol umkristallisiert wurde. Ausb. 2.8 g (25 %), farblose Nadelchen, Schmp. 184-85°C.

$C_{14}H_{11}N_3O_2S$ (285.1)	Ber.	C 58.96	H 3.85	N 14.72	S 11.22
	Gef.	C 59.14	H 4.00	N 14.60	S 11.13

29) N¹-Phenylsulfonyl-N²-(4-methoxyphenyl)-formamidin (59d)

Zur Lösung von 6.4 g (30 mmol) 51 in 15 ml Ether wurden unter Rühren 3.69 g (30 mmol) 31c, gelöst in 20 ml Ether, gegeben. Nach 2 min begann ein farbloser Feststoff auszufallen, die Reaktion war nach 10 min beendet. Der Niederschlag wurde abgesaugt. Ausb. 7 g (80 %), farblose kleine Nadeln (aus Ligroin/ n-Propanol), Schmp. 118-19°C.

$C_{14}H_{14}N_2O_3S$ (290.1)	Ber.	C 57.95	H 4.82	N 9.65	S 11.02
	Gef.	C 57.92	H 5.01	N 9.49	S 11.27

30) N¹-(4-Toluolsulfonyl)-N²-methyl-N²-phenyl-formamidin (59e)

Ein Gemisch aus 2 g (9.4 mmol) N-(4-Toluolsulfonyl)-formimidomethylester (analog zu 51 hergestellt) und 1 g (9.4 mmol) N-Methyl-anilin wurde 90 min unter Rühren auf 80°C erwärmt. Bei der Reaktion entstandenes Methanol wurde anschließend im Vak. abdestilliert. Das helle Öl des Rohprodukts wurde mit Ether/Petrolether angerieben, worauf rasch Kristallisation einsetzte. Die farblosen Kristalle waren nach Absaugen und Waschen mit wenig Ether sowie Trocknen im Exsiccator analysenrein. Ausb. 1.2 g (48 %), farblose Nadeln, Schmp. 90-91°C.

C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 62.51	H 5.55	N 9.71	S 11.10
(288.2)	Gef.	C 62.68	H 5.61	N 9.56	S 11.23

31) Allgemeine Alkylierungsvorschrift (siehe auch Lit.¹¹⁾)

In einem im Stickstoffstrom ausgeheizten Schlenckkolben wurden 0.12 g (5 mmol) Natriumhydrid, das mit Benzol und Ether zuvor gereinigt worden war, in 5 ml wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) suspendiert. Unter Wasserkühlung und Stickstoff wurden 5 mmol Edukt zugegeben. Die Vollständigkeit der Deprotonierung zeigte sich durch die Menge entwickelten Wasserstoffs, der in eine pneumatische Wanne zur quantitativen Erfassung geleitet wurde. Nach vollständiger Deprotonierung wurde auf 20-25°C thermostatisiert und die Lösung auf einmal mit 0.5 ml Dimethylsulfat (DMS) (5 mmol) versetzt.

Methoden der Aufarbeitung:

a) Die Reaktionslösung wurde nacheinander mit 30 ml Ether und 30 ml Wasser verdünnt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase im Scheidetrichter wurde die organische Phase zweimal mit 20 ml Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Für die ¹H-NMR-spektroskopisch Untersuchung wurde das Lösungsmittel im Vak. vollständig entfernt und der Rückstand vollständig in CDCl₃ aufgenommen.

b) (nach Methylierung von 55e) Die Reaktionslösung wurde mit 50 ml Ether verdünnt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Nach Waschen des Niederschlags mit 2x10 ml Ether wurden die Etherphasen vereinigt und im Scheidetrichter mit 2x20 ml Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde verworfen, die etherische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels

erhielt man 56e.

Der zuerst abfiltrierte Feststoff wurde in 20 ml wasserfreiem Chloroform gelöst, die Lösung wurde danach zur Abtrennung von Natriumsulfat mit 2x10 ml Wasser gewaschen, die wässrige Phase wurde abgetrennt und die Chloroformlösung über Natriumsulfat getrocknet. Schließlich wurde das Lösungsmittel im Vak. abgedampft. (ergab 56f).

32) Umsetzung von 30 mit N-Methyl-benzylamin

Zu einer Lösung von 1.49 g (10 mmol) 30 in 5 ml Ether wurde eine Lösung von 1.2 g (10 mmol) N-Methyl-benzylamin in 5 ml Ether gegeben. Das Gemisch wurde 30 min bei Raumtemp. magnetisch gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des hellen Öl erlaubte eine eindeutige Zuordnung der Signale, da Nebenprodukte nur in geringer Konzentration vorhanden waren. Auf die Isolierung des Hauptprodukts (39a) wurde deshalb verzichtet.

33) N,N-Diethyl-trimethylsilyl-amin (88b)

In einem im Stickstoffstrom ausgeheizten Dreihalskolben wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 146 g (2 mol) frisch über Kaliumhydroxid destilliertes Diethylamin in 1 l wasserfreiem Ether vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden bei 0°C und unter kräftigem Rühren 108.5 g (1 mol) Trimethylsilylchlorid, gelöst in 150 ml Ether, gegeben. Anschließend wurde bei Raumtemp. 6 h weitergerührt. Das unlösliche Diethylammoniumchlorid wurde durch möglichst rasche Filtration abgetrennt und das Filtrat im Stickstoffstrom bei Normaldruck über eine ausgeheizte Destillationsbrücke fraktioniert. Bei 115-120°C wurde das Produkt abgenommen. Da am Ende der Etherfraktion immer schon etwas Silylamin übergeht, betrug die Ausbeute nur zwischen 40 und 55 %. Farblose, süßlich riechende Flüssigkeit, Sdp. 120°C / 760 mbar.

34) 2.4.5-Tris-(diethylamino)-1.3-diazacyclopentadienylum-chlorid (90a)

In einem im Stickstoffstrom ausgeheizten Zweihalskolben wurden unter Stickstoff 8.24 g (40 mmol) Tetrachlorimidazol (83) in wasserfreiem THF (150 ml) gelöst und bei -78°C innerhalb von 4 h eine Lösung von 10.30 g (140 mmol) 88b in 120 ml THF zugegeben.

Anschließend wurde die Reaktionslösung noch 4 h auf -70°C gekühlt und dann langsam auf Raumtemp. erwärmt. Der gebildete gelbe Feststoff wurde unter Stickstoff abgefrittet, mit wenig THF nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 8.1 g (64 %), gelbe Rhomben (aus wenig THF), Schmp. $63-67^{\circ}\text{C}$.

Überführung in das Perchlorat-Salz 90b:

Eine Lösung von 0.3 g (1.07 mmol) 90a in 0.5 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde unter Stickstoff bei Raumtemp. mit einer Lösung von 0.135 g (1.1 mmol) wasserfreiem Natriumperchlorat in 8 ml Methylenchlorid/2 ml Acetonitril versetzt. Nach 30 min wurde ausgefallenes Natriumchlorid abgesaugt und das Lösungsmittelgemisch eingengt. Der hellorange Rückstand wurde aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert. Im Tiefkühlschrank fielen gelbe, gefiederte Nadeln aus. Ausb. 0.25 g (61 %). Schmp. $83-84^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{ClN}_5\text{O}_4$	Ber. C 47.43	H 7.95	N 18.43
(378.8)	Gef. C 47.66	H 8.20	N 18.14

35) N,N-Dimethyl-(1-amino-3-dimethylamino-2-aza-prop-2-en-yliden)-ammonium-chlorid (91)

Eine Mischung von 8 g (64.7 mmol) N,N-Dimethylguanidinium-chlorid und 14.9 g (161.9 mmol) Dimethylformamidchlorid wurde in 75 ml wasserfreiem Chloroform 12 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 2x30 ml Wasser extrahiert und die wässrige Phase im Vak. vollständig eingedampft. Der helle, kristalline Feststoff wurde durch Umkristallisieren gereinigt. Ausb. 12 g (95 %), farblose, hygroskopische Nadeln, Schmp. $215-16^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClN}_4$	Ber. C 40.33	H 8.46	N 31.36
(178.7)	Gef. C 39.78	H 8.25	N 30.12

36) 1.3-Bis-diethylamino-2-aza-indenylilium-perchlorat (94)

Zu einer Lösung von 2.3 g (10.4 mmol) 1.3.3-Trichlor-3H-indolenin (93) in 15 ml wasserfreiem THF wurde bei Raumtemp. unter Stickstoff eine Lösung von 3.2 g (22 mmol) 88b in 5 ml absol. THF getropft. Nach 30 min wurde der auskristallisierte Festkörper (zitronengelb)

unter Stickstoff abgefrittet. Ausb. 2 g (66 %) = 6.8 mmol.

Das gesamte Rohprodukt wurde in einem Gemisch aus 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid und 10 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst, die Lösung wurde mit 0.85 g (6.8 mmol) wasserfreiem Natriumperchlorat versetzt und 2 Tage magnetisch gerührt. Nachdem von unlöslichem Natriumchlorid abfiltriert worden war, wurde das Filtrat im Vak. eingedampft. Ausb. 2.3 g (95 %), hellgelbe Rhomben (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 133-35°C.

$C_{16}H_{24}ClN_3O_4$ (357.8)	Ber. C 53.70 H 6.76 N 11.74
	Gef. C 53.63 H 6.58 N 11.49

37) 2-((3-(3-Methyl-2-methin-benzthiazolinyl)-1-methin-2-aza-indenyl)-3-methyl-benzthiazolium-perchlorat (97)

Zu einer Lösung von 2.2 g (10 mmol) 93 in 50 ml wasserfreiem THF wurden 5.35 g (20 mmol) 2.3-Dimethyl-benzthiazolium-perchlorat (95) gegeben und anschließend 4.04 g (40 mmol) Triethylamin bei Raumtemp. zugetropft. Nach 1h Erhitzen am Rückfluß wurde der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Der dunkle, kristalline Niederschlag wurde durch Waschen mit wenig Wasser von Triethylammonium-hydrochlorid befreit und umkristallisiert. Ausb. 0.6 g (11 %), fast schwarze, golden glänzende Nadeln (aus Dimethylformamid/Wasser), Schmp. 360°C (Zers.).

$C_{23}H_{20}ClN_3O_4S_2$ (538.2)	Ber. C 58.02 H 3.77 N 7.81
	Gef. C 58.19 H 3.85 N 7.44

38) 9-Diethylamino-fluorenylium-hexachloroantimonat (107)

Eine Lösung von 2.1 g (8.94 mmol) 9.9-Dichlor-fluoren (105) in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde unter Stickstoff auf -70°C gekühlt und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 2.64 g (8.9 mmol) Antimonpentachlorid in 5 ml absol. Methylenchlorid versetzt. Es fiel sofort ein ockerfarbener Feststoff aus. Die Suspension wurde 45 min bei -70°C gekühlt und dann bei gleicher Temperatur mit 1.37 g (9.5 mmol) einer Lösung von 88b in 5 ml absol. Methylenchlorid behandelt. Nach anschließendem Erwärmen auf Raumtemp. wurde der entstandene Festkörper abgefrittet; mit wenig trockenem Methylenchlorid

rid gewaschen und im Vak. getrocknet. Ausb. 2.27 g (45 %), hellorange Spieße (aus Isopropanol/Aceton), Schmp. 240°C (Zers.).

$C_{17}H_{18}Cl_6NSb$	Ber.	C 35.77	H 3.18	N 2.45
(570.8)	Gef.	C 35.55	H 3.06	N 2.45

39) N,N-Dimethyl-benzophenoniminium-hexachloroantimonat (110)

Zu einer Lösung von 2.37 g (10 mmol) Benzophenondichlorid (108) in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden unter Stickstoff bei -70°C 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid (in 7 ml absol. Methylenchlorid) gegeben. Während des Zutropfens der Lösung fiel ein helloranger Feststoff aus. Danach wurden 1.53 g (20 mmol) wasserfreies Diethylamin, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, bei -70°C zugetropft und die Reaktionslösung anschließend langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die dunkelgrüne Lösung wurde mit 150 ml Methylenchlorid verdünnt, und schnell mit wenig Wasser extrahiert. Das Produkt wurde dabei teilweise hydrolysiert. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel schließlich im Vak. abdestilliert. Das grüne Öl wurde in wenig Methylenchlorid/Essigester gelöst und dann bis zur leichten Trübung mit Ether versetzt. Ausb. 0.9 g (16 %), fahlgelbe Prismen (aus Essigester/Ether), Schmp. 174-176°C.

$C_{17}H_{20}Cl_6NSb$	Ber.	C 35.64	H 3.59	N 2.52
(572.8)	Gef.	C 35.97	H 3.53	N 2.44

40) 2-(2.5-Bis-diethylamino-4-imino-4H-imidazolyl)-benzthiazol (112)

1.57 g (5 mmol) 90a wurden unter Stickstoff in 40 ml wasserfreiem THF suspendiert und die Suspension bei Raumtemp. mit einer Lösung von 0.75 g (5 mmol) 2-Amino-benzthiazol in 20 ml THF versetzt. Anschließend wurde die hellrote Reaktionslösung noch 1 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das unlösliche Diethylammoniumchlorid wurde durch Filtration abgetrennt und das Filtrat im Vak. zur Trockene eingedampft. Ausb. 0.91 g (44 %), gelborange Würfel (aus Ether), Schmp. 146°C.

$C_{18}H_{24}N_6S$	Ber.	C 60.64	H 6.78	N 23.57	S 8.99
(356.5)	Gef.	C 60.94	H 6.92	N 23.26	S 8.86

41) 2-(2.5-Bis-diethylamino-4-imino-4H-imidazolyl)-3-methyl-benzthiazolium-perchlorat (113)

1.78 g (5 mmol) 112 wurden in 10 ml wasserfreiem Ether bei Raumtemp. gelöst und dann mit 0.63 g (5 mmol) Dimethylsulfat behandelt. Nach beendeter Zugabe des Alkylierungsmittels wurde die überstehende Lösung abgetrennt und der ausgefallene Niederschlag in 20 ml Methanol gelöst. Zur Umwandlung in das Perchloratsalz wurde solange tropfenweise 70 proz. Perchlorsäure zugesetzt, bis kein weiterer Feststoff mehr ausfiel. Ausb. 2.07 g (88 %), zitronengelbe Nadeln (aus Methanol), Schmp. 310°C (Zers.).

$C_{19}H_{27}ClN_6O_4S$ (470.9)	Ber.	C 48.45	H 5.77	N 17.84
	Gef.	C 48.12	H 5.60	N 17.72

42) 7-(2.5-Bis-diethylamino-4-imino-4H-imidazolyl)-benzisothiazol (115)

Zu einer Suspension von 1.4 g (4.43 mmol) 90a in 30 ml wasserfreiem THF wurden 0.66 g (4.43 mmol) 7-Amino-benzisothiazol (114) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei Raumtemp. gerührt und dann 30 min am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ebenfalls entstandenes Aminhydrochlorid durch Filtrieren abgetrennt und das tiefrote Filtrat im Vakuum eingeengt. Ausb. 1 g (64 %), rote, glänzende, derbe Nadeln (aus Ether/Petrolether), Schmp. 104-106°C.

$C_{18}H_{24}N_6S$ (356.5)	Ber.	C 60.64	H 6.78	N 23.57	S 8.99
	Gef.	C 60.38	H 6.68	N 23.46	S 9.00

43) 1-(2.5-Bis-diethylamino-4-imino-4H-imidazolyl)-anthrachinon (117)

Eine Mischung aus 1.83 g (5.82 mmol) 90a und 1.3 g (5.82 mmol) 1-Amino-anthrachinon (116) wurde in 40 ml wasserfreiem THF 36 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Abfiltrieren und und Einengen des Filtrats im Vak. ergab ein rotbraunes Pulver. Ausb. 1.2 g (48 %), orangefarbene, filzige Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 174-75°C.

$C_{25}H_{27}N_5O_2$ (429.5)	Ber.	C 69.91	H 6.34	N 16.31
	Gef.	C 69.86	H 6.46	N 16.23

44) 1-Methyl-4-(2.5-bis-diethylamino-4-iminio-4H-imidazolyl)-pyridinium-diperchlorat (121)

Eine Mischung von 1.23 g (3.9 mmol) 90a und 0.47 g (3.9 mmol) 4-Amino-pyridin (118) wurde in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid 12 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und die organische Phase dann dreimal mit je 10 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach anschließendem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Ausb. 0.8 g (82 %), Rohprodukt, gelbes Öl.

Das Rohprodukt (119) wurde in wenig Chlorophorm gelöst und an Kieselgel (aufgeschlämmt in Chlorophorm) säulenchromatographiert. Durch Eluieren mit Chlorophorm wurde zuerst wenig Nebenprodukt abgetrennt. Anschließendes Eluieren mit einem Gemisch von Chlorophorm/Methanol (2:1) wurde das Hauptprodukt abgetrennt. Ausb. 0.36 g (37 %), gelbes Öl.

Zur Umwandlung in das Di-Perchloratsalz 121 wurde eine Lösung von 0.36 g (1.45 mmol) 119 in 10 ml wasserfreiem Ether gelöst und die Lösung bei Raumtemp. mit 0.18 g (1.45 mmol) DMS behandelt. Nach 10 min Rühren wurde die überstehende Lösung vom gelben Festkörper abdekantiert. Der Feststoff wurde in 5 ml Methanol gelöst und im Überschuß tropfenweise mit 70 proz. Perchlorsäure (Eisbadkühlung) versetzt. Durch vorsichtige Zugabe von Ether fielen anschließend farblose Nadeln aus. Ausb. 0.25 g (34 %), farblose, gefiederte Nadeln (aus Isopropanol/Methanol), Schmp. 250°C (Zers.).

$C_{17}H_{24}Cl_2N_6O_8$
(511.3)

Ber.	C 39.62	H 5.47	N 16.43
Gef.	C 40.19	H 5.56	N 15.69

45) 1-Methyl-4-(2.5-bis-diethylamino-4-imino-4H-imidazolyl)-pyridinium-perchlorat (120)

Zur Suspension von 0.185 g (0.36 mmol) 121 in 15 ml wasserfreiem Chlorophorm wurden 0.04 g (0.5 mmol) Triethylamin gegeben. Die alsbald entstandene gelbe Lösung wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt und dann mit 50 ml Chlorophorm verdünnt. Die Lösung wurde mit Wasser extrahiert und nach Abtrennen der wässrigen Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erhielt man ein gelbes Öl, das nach dem Anreiben mit Essigester/Iso-

propanol), Schmp. 112-13°C.

$C_{17}H_{27}ClN_6O_4$ (414.9)	Ber.	C 49.21	H 6.55	N 20.25
	Gef.	C 48.80	H 6.71	N 19.97

46) 2.2'.5.5'-Tetrakis-diethylamino-4.4'-azinodi-1.3-diaza-cyclopentadienylum-difluoroborat (124)

1.1 g (3.49 mmol) 90a wurden in 15 ml wasserfreiem THF suspendiert und dazu 0.18 ml (4.84 mmol) einer 85 proz. wässrigen Hydrazinlösung gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde die rote Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum weitgehend eingeeengt. Das Rohprodukt wurde zur Renigung an Kieselgel säulenchromatographiert. (Als Elutionsmittel Chlorophorm/Methanol 9:1, 1. Fraktion). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man ein rotes Öl, das beim Stehenlassen in Hexan/Ether teilweise kristallisierte.

Zur Überführung in das Di-fluoroboratsalz 124 wurde das rote Öl in 10 ml wasserfreiem Ether gelöst und unter Rühren mit einem Überschuß an Tetrafluorborsäure-Etherat versetzt. Das abgeschiedene helle Öl ergab nach Anreiben und Umkristallisieren mit Isopropanol hellgelbe, golden schimmernde Nadeln. Ausb. 0.33 g (98 %), Schmp. 244-45°C.

$C_{22}H_{42}B_2F_8N_{10}$ (620.3)	Ber.	C 42.60	H 6.82	N 22.58
	Gef.	C 42.80	H 6.86	N 21.77

47) 2.2'.5.5'.-Tetrakis-diethylamino-4.4'-azino-4H-imidazol (123)

Zu einer Lösung von 0.21 g (0.34 mmol) 124 in 15 ml wasserfreiem Chloroform wurden 0.74 g (7.32 mmol) Triethylamin gegeben. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Dann wurde die organische Phase mit Wasser ausgeschüttelt und nach Abtrennen der wässrigen Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. erhielt man ein rotes Öl. Ausb. 0.14 g (85 %), rote Nadeln (aus Hexan), Schmp. 113-14°C.

$C_{22}H_{40}N_{10}$ (444.6)	Ber.	C 59.42	H 9.07	N 31.50
	Gef.	C 59.56	H 9.02	N 31.44

48) 2.5-Bis-diethylamino-1.3-diaza-cyclopentadien-4-on-(2.4-dinitro-phenyl)-hydrazon (126)

1 g (3.17 mmol) 90a wurden in 25 ml wasserfreiem THF suspendiert und dazu 0.63 g (3.17 mmol) 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (125) gegeben. Die sofort gebildete dunkle Lösung wurde 1 h bei Raumtemp. und anschließend 30 min in siedendem Lösungsmittel gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vak. wurde der rotbraune Festkörper noch säulenchromatographisch gereinigt. (Kieselgel, Eluation mit Chloroform/Methanol 9:1, 1. Fraktion). Ausb. 1.02 g (80 %), dunkelrote, glänzende Nadelchen (aus Essigester), Schmp. 167-69°C.

$C_{17}H_{24}N_8O_4$	Ber.	C 50.49	H 5.98	N 27.70
(404.4)	Gef.	C 50.57	H 6.00	N 27.51

49) Hydrolyseversuch zu 127

0.61 g (1.5 mmol) 126 wurden in 10 ml Methylenchlorid vorgelegt und eine Mischung aus 0.54 g HMPT, 0.25 g Natriumhydrogencarbonat und 10 ml Wasser zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch unter Eisbadkühlung und Rühren tropfenweise mit 0.48 g (1.5 mmol) elementarem Brom in 5 ml Methylenchlorid behandelt. Nach dem Abklingen der leicht exothermen Reaktion wurde das Gemisch 12 h bei 20°C und dann 30 min bei 40°C gerührt. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase wurde mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und schließlich mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Trocknen der Reaktionslösung über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels ergab einen dunkelroten Feststoff. Die 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Produkts zeigte im Vergleich mit der Ausgangssubstanz 126 nur eine geringfügige Abweichung.

50) 2-(2.5-bis-diethylamino-4-methin-4H-imidazolyl)-3-methyl-benzthiazolium-perchlorat (129)

Zu einer Suspension von 1.57 g (5 mmol) 90a und 1.31 g (5 mmol) 2.3-Dimethyl-benzthiazolium-perchlorat (128) in 20 ml wasserfreiem THF wurden unter Stickstoff und Rühren bei -70°C 0.5 g (5 mmol) Triethylamin (in 5 ml THF) gegeben. Beim anschließenden Erwärmen auf

Raumtemp. bildete sich eine leuchtend rote Suspension, deren Feststoff nach 30 min weiterem Rühren bei 20°C abgesaugt und in 20 ml Methylenchlorid gelöst wurde. Die Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Ausb. 1.2 g (51 %), rote Nadeln (aus Isopropanol), Zers. 260°C.

$C_{20}H_{28}ClN_5O_4$ (469.9)	Ber.	C 51.11	H 6.01	N 14.90
	Gef.	C 51.24	H 6.02	N 14.86

51) 2.6-Bis-(2.5-bis-diethylamino-4-methin-4H-imidazolyl)-1-methylpyridinium-perchlorat (134)

Die Mischung aus 1.26 g (4 mmol) 90a, 0.88 g (4 mmol) 1.2.6-Trimethylpyridinium-perchlorat (132) und 0.76 g (4 mmol) Triethylamin wurde in 30 ml wasserfreiem THF 12 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde nach dem Abkühlen fast vollständig eingeeengt und der Rückstand in 30 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Waschen der Lösung mit Wasser, Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. wurde ein dunkler Feststoff erhalten. Ausb. 0.8 g (32 %), schwarzgrüne, golden glänzende Nadelchen (aus wenig Isopropanol durch fraktionierte Kristallisation), Schmp. 236-37°C.

$C_{30}H_{48}ClN_9O_4$ (634.2)	Ber.	C 56.81	H 7.63	N 19.17
	Gef.	C 56.85	H 7.50	N 19.33

52) 2-(2.5-Bis-diethylamino-4-methin-4H-imidazolyl)-1-methyl-chinolinium-perchlorat (136)

Das Gemisch aus 0.76 g (2.4 mmol) 90a, 0.67 g (2.4 mmol) 1.2-Dimethylchinolinium-perchlorat (135) und 0.24 g (2.4 mmol) Triethylamin wurde in 20 ml wasserfreiem THF unter Stickstoff 2 h bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vak. weitgehend abdestilliert und der weinrote Feststoff in Methylenchlorid gelöst. Die Lösung wurde mit 2x20 ml Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren des erhaltenen Feststoffs aus Chloroform/Essigester ergab tiefrote, glänzende Nadelchen in einer Ausbeute von 0.83 g (75 %), Schmp. 265-66°C.

$C_{22}H_{30}ClN_5O_4$ (463.9)	Ber.	C 56.95	H 6.51	N 15.09
	Gef.	C 55.95	H 6.41	N 14.40

53) 4-(2.5-Bis-diethylamino-4-methin-4H-imidazolyl)-1-methyl-pyridinium-perchlorat (139)

1.6 g (5 mmol) 90a und 1.04 g (5 mmol) 1.4-Dimethyl-pyridinium-perchlorat (138) wurden unter Stickstoff in 30 ml wasserfreiem THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurden bei Raumtemp. 0.5 g (5 mmol) Triethylamin gegeben und dann das Gemisch bei 20°C 90 min magnetisch gerührt. Zu Vervollständigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch anschließend noch 12 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die dunkelrote Lösung wurde im Vak. weitgehend eingengt und der Feststoff in 200 ml Methylenchlorid gelöst. Zur Entfernung von Nebenprodukten wurde mit Wasser extrahiert und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Feststoff wurde durch Umkristallisieren aus Isopropanol/Methanol gereinigt. Ausb. 1.5 g (72 %), grünschimmernde rote Nadeln, Schmp. 163-65°C.

$C_{18}H_{28}ClN_5O_4$ (413.9)	Ber.	C 52.23	H 6.82	N 16.92
	Gef.	C 51.94	H 6.79	N 15.76

54) (2.5-Bis-diethylamino-4-methin-4H-imidazolyl)-triphenyl-phosphonium-iodid (141)

Zu einer Suspension von 2.02 g (5 mmol) Triphenyl-methyl-iodid (139) in 25 ml wasserfreiem THF wurden bei -70°C unter Stickstoff 5 ml einer 15 proz. Butyllithium-Lösung in Hexan gegeben und dann das Gemisch langsam auf Raumtemp. erwärmt. In die hellrote Lösung wurden anschließend 1.57 g (5 mmol) 90a suspendiert. Die Suspension wurde 12 h bei 20°C gerührt, dann wurde ausgefallenes Lithiumiodid abfiltriert und das Filtrat im Vak. eingengt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in wenig Chloroform gelöst und an Kieselgel chromatographiert. Nach Abtrennen von Ausgangsprodukt mit Chloroform/Essigester (1:1) wurde das gewünschte Produkt als 3. Fraktion mit Aceton erhalten. Ausb. 0.6 g (20 %), intensiv gelbe, filzige Nadeln (aus Toluol/wenig Petrolether), Schmp. 127-30°C (Zers.).

$C_{30}H_{36}N_4P$
(610.1)

Ber.	C 59.05	H 5.94	N 9.18
Gef.	C 59.25	H 5.95	N 9.39

55) 2.4.5-Tris-diethylamino-4-ethoxy-4H-imidazol (142)

Zu einer Suspension von 3.97 g (12.58 mmol) 90a in 150 ml absol. Ether wurden unter Stickstoff bei Raumtemp. 1.35 g (12.58 mmol) alkoholatfreies Natrium-ethanolat gegeben. Die Mischung wurde 6 h bei 20°C magnetisch gerührt. Die dann entstandene farblose Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Ausb. 2.18 g (54 %), hellgelbes Öl, Sdp. 97-101°C/0.1 mbar.

$C_{17}H_{35}N_5O$
(325.5)

Ber.	C 62.73	H 10.84	N 21.52
Gef.	C 62.78	H 10.99	N 21.62

56) Hydrolyse von 90a

1.57 g (5 mmol) 90a wurden in 10 ml 2N Salzsäure 5 min auf 70°C erhitzt. Die gelbe Farbe verschwand sofort. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 20 ml Ethanol verdünnt und der ausgefallene, farblose Feststoff abgesaugt. Ausb. 0.35 g (64 %), farblose Kristalle (aus Ethanol/Wasser), Schmp. 239-41°C. Die Substanz wurde durch Vergleich der spektralen Daten und des Schmelzpunktes mit einer authentischen Probe von Parabansäure identifiziert.

57) Versuche zur Reduktion von 90a mit Natriumborhydrid

a) Zu einer Suspension von 0.15 g (3 mmol) Natriumborhydrid in 10 ml wasserfreiem Ethanol wurde unter Stickstoff eine Lösung von 0.94 g (3 mmol) 90a in 10 ml absol. Ethanol getropft. Es erfolgte bei 20°C sofortige Entfärbung der Lösung von 90a und zugleich wurde Gasentwicklung beobachtet. Nach 48 h wurde die leicht violette Suspension unter Stickstoff abgefrittet und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Beim Zutritt von Luft wurde das Rohprodukt (Öl) schnell dunkel. Eine Versuch der chromatographischen Reinigung schlug fehl.

b) Wie unter a). Nach Zugabe von 90a wurde aber 12 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt (unter Feuchtigkeitsausschluß). Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte ein schwarzblaues Öl, das

beim Stehenlassen an Luft schnell rotbraun wurde. Die Produkte von a) und b) wurden ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

c) Wie unter b). Es wurde jedoch nur 45 min zum Rückfluß erhitzt. Die rotviolette Lösung wurde mit 50 ml Hexan verdünnt und der ausgefallene Feststoff abgefrittet. Einengen des Filtrats ergab ein rotviolettés Öl. Ausb. 0.39 g. Das Produkt wurde sofort massenspektroskopisch untersucht. Beim Aufbewahren der Hexanlösung im Tiefkühlschrank schied sich unter Entfärbung innerhalb von mehreren Stunden ein helles Öl ab.

58) Umsetzung von 90a mit Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Kalium-tertbutanolat

a) Zur Lösung von 0.66 g (5 mmol) Malonsäuredimethylester (154) in 50 ml wasserfreiem tertButanol wurden nacheinander 0.68 g (6.5 mmol) Kalium-tertbutanolat und 1.57 g (5 mmol) 90a gegeben. Es bildete sich bei Raumtemp. sofort eine rote Lösung, die nach 1 h Rühren filtriert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde ein rotes Öl erhalten, das nicht weiter gereinigt werden konnte.

b) Wie unter a). Die rote Lösung wurde mit einem Gemisch aus Wasser und Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Ausb. 1.95 g, rotes Öl. Bei der Destillation des Produkts im Kugelrohrföfen (0.1 mbar) trat Zersetzung ein.

59) Umsetzung von 90a mit Malonsäuredimethylester

1.1 g (3.49 mmol) 90a wurden in 10 ml wasserfreiem THF suspendiert und mit 0.56 g (3.49 mmol) 154 versetzt. Nach kurzer Zeit schied aus einer dunkelroten Lösung ein farbloser Feststoff ab (Diethylaminhydrochlorid), der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde im Vak. eingengt. Ausb. 1 g, dunkelrotes Öl. Das Produktgemisch (^1H -NMR-Spektrum) konnte nicht weiter aufgetrennt werden.

60) 2.5-Bis-diethylamino-6,6-dimethoxycarbonyl-1,3-diaza-fulven (156)

Eine Lösung von 0.14 g (1.07 mmol) 154 in 20 ml wasserfreiem Benzol wurde im Stickstoffstrom zum Sieden erhitzt. Dann wurde tropfenwei-

se eine Lösung von 0.35 g (1.07 mmol) 142 in 8 ml Benzol zugegeben und das bei der Reaktion gebildete Ethanol und Diethylamin gleichzeitig über eine Destillationsbrücke azeotrop entfernt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 130°C Badtemperatur vollständig abdestilliert. Das so erhaltene rote Öl wurde mit Ether/Petrolether angerieben, worauf in der Kälte Kristallisation einsetzte. Ausb. 0.25 g (70 %), dunkelrote Nadeln (aus Hexan/Ether), Schmp. 59-60°C.

$C_{16}H_{26}N_4O_4$ (338.4)	Ber.	C 56.79	H 7.74	N 16.56
	Gef.	C 56.79	H 7.86	N 16.46

61) 2.5-Bis-diethylamino-6.6-di-cyan-1.3-diaza-fulven (158)

Analog Versuch 61). aus 1.9 g (5.8 mmol) 142 und 0.39 g (5.8 mmol) Malononitril (157). Ausb. 0.87 g (54 %), rotbraune Nadeln (aus Hexan/Ether), Schmp. 103-105°C.

$C_{14}H_{20}N_6$ (272.3)	Ber.	C 61.74	H 7.40	N 30.86
	Gef.	C 61.63	H 7.40	N 30.90

62) 2.5-Bis-diethylamino-6.6-di-acetyl-1.3-diaza-fulven (160)

Analog Versuch 61) aus 1.01 g (3.12 mmol) 142 und 0.31 g (3.12 mmol) Acetylaceton (159). Das Rohprodukt wurde einer säulenchromatographischen Reinigung unterworfen. (Kieselgel, Eluation mit Essigester, 1. Fraktion enthielt 160). Daneben wurden in sehr kleinen Mengen vier weitere Fraktionen erhalten, wobei die 2. Fraktion stark fluoreszierte. Die Nebenprodukte wurden jedoch nicht weiter untersucht. Ausb. 0.075 g (17 %), rotes Öl, das nicht in analysenreiner Form erhalten werden konnte.

63) 2.4.5-Tris-(dimethoxycarbonylmalonyliden)-imidazolidin (164)

6.48 g (60 mmol) 154 wurden in 250 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und mit 2.96 g (120 mmol) Natriumhydrid portionsweise unter Stickstoff versetzt. Die Suspension wurde bis zum Ende der Gasentwicklung bei Raumtemp. gerührt und dann 4.1 g (20 mmol) Tetrachlorimidazol zugesetzt. Es bildete sich sofort eine rotbraune Reaktions-

Lösung, die 5 h magnetisch gerührt wurde. Anschließend wurde die Mischung in eine Lösung von 40 ml 2N Salzsäure in 100 ml Methanol vorsichtig gegossen. Die organische Phase (gelb) wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man einen gelben Feststoff. Ausb. 7.4 g (80 %), gelbe, filzige Nadeln (aus Iropropanol), Schmp. 216-17°C (leichte Zers.).

$C_{18}H_{20}N_2O_{12}$	Ber.	C 47.38	H 4.41	N 6.14
(456.3)	Gef.	C 47.49	H 4.48	N 6.28

64) 2.4.5-Trichlor-1.3-diaza-cyclopentadienylium-hexachloroantimonat (165)

In einen im Stickstoffstrom ausgeheizten Schlenckkolben wurde ca. 10 ml trockenes Schwefeldioxid einkondensiert und darin 1.02 g (5 mmol) Tetrachlorimidazol gelöst. Dann wurden bei -70°C 0.64 ml (5 mmol) Antimonpentachlorid zugetropft, worauf bald ein farbloser Niederschlag ausfiel. Das Kühlbad wurde entfernt und das Lösungsmittel durch Erwärmen auf Raumtemp vollständig abdestilliert. Der helle kristalline Rückstand wurde unter Stickstoff in 5 ml absol. Methylenchlorid suspendiert und abgefrittet. Der so erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Ausb. ca. 2 g (ca. 80 %), farbloses, sehr feuchtigkeitsempfindliches Pulver, Zers. 130°C.

$C_3Cl_9N_2Sb$	Ber.	C 7.13	N 5.55
(504.9)	Gef.	C 7.37	N 5.23

D) Z U S A M M E N F A S S U N G

- 1) Der Verlauf der Methylierung von N-Phenyl-N'-aryl-formamidinaten (33), N-Phenyl-N'-benzyl-formamidinat (38) und kernsubstituier-ten N-Aryl-benzamidinaten (45) sowie von N-Phenylsulfonyl-formami-dinaten (55, 60) wurde im Hinblick auf die Regioselektivität (N^1/N^3 -Methylierung) untersucht.
- 2) Die Substituentenabhängigkeit der N^1/N^3 -Ausbeuteverhältnisse bei der Alkylierung von N-Aryl-benzamidinaten (45) läßt sich auf die Änderung der Ladungsverteilung $P = 1_{N^1}/1_{N^3}$ zurückführen (Allopo-larisierungsprinzip). Das substituentenfreie N^3 -Atom wird als Zen-trum größerer Ladungsdichte immer bevorzugt methyliert.
Das N^1/N^3 -Verhältnis bei der Methylierung von 33 wird von p-Sub-stituenten nicht beeinflußt.
- 3) Der elektronische Einfluß von p-Substituenten erstreckt sich in erster Linie auf das "phenylog benachbarte" N^1 -Atom. Donor- (Ak-zeptor-)-Reste ergeben vermehrte (verringerte) N^1 -Methylierung. Die Natur des Substituenten am mittleren Zentrum der Amidinate wirkt sich nicht so stark auf das Alkylierungsverhältnis N^1/N^3 aus. Dennoch fördern elektronenliefernde Reste die N^3 -Alkylierung, elek-tronenziehende Gruppen verringern die Ausbeute an N^1 -Alkylierungs-produkt.
- 4) Phenylsulfonyl- und Alkoxycarbonylreste stellen vergleichbar star-ke Akzeptoren dar. Der akzeptortragende Amidinatstickstoff reagiert bei N-Arylsulfonyl-formamidinaten nicht, bei N-Phenyl-sulfonyl-N'-aryl-formamidinaten (60) nur in geringem Umfang mit dem Methy-lierungsreagens.
- 5) Die Reaktion von 2.2.4.5-Tetrachlor-4H-imidazol mit Diethyl-(tri-methylsilyl)-amin führt zu 2.4.5-Tris-(diethylamino)-1.3-diaza-cyclopentadienylum-chlorid, einem donorstabilisierten 1.3-Diaza-cyclopentadienylum-Salz (90).
- 6) Bei der Umsetzung von Trichlorisoindolenin (93) mit Diethyl-(tri-methylsilyl)-amin bildet sich ein stabiles 1.3-Diethylamino-2-aza-indenylum-Salz (94).
- 7) Aus dem 9-Chlor-fluorenylium-hexachloroantimonat 106 kann durch

Einwirkung von Diethyl-(trimethylsilyl)-amin das stabile 9-Diethyl-amino-fluorenylium-hexachloroantimonat 107 gewonnen werden.

- 8) Auf der Grundlage der relativen chemischen Verschiebungen der Diethylaminoprotonensignale in den ^1H -NMR-Spektren von 90, 94 und 107 wird die Frage des "antiaromatischen" Charakters dieser drei Verbindungen diskutiert.
- 9) Das 2.4.5-Tris-(diethylamino)-1.3-diaza-cyclopentadienylium-chlorid 90 setzt sich mit Nukleophilen stets am C-4 um. Die Regioselektivität ist nicht in der Ladungsverteilung, sondern in der Lokalisierungsenergie begründet.
- 10) Die Umsetzungen von 90 mit 2-Aminobenzthiazol, 4-Aminopyridin, 7-Aminobenzisothiazol und 1-Aminoanthrachinon sowie Hydrazinen liefern neuartige Merocyanine, die zum Teil in Aza-cyanine übergeführt werden können. Das aus Hydrazin und 90 zugängliche Azin 123 läßt sich mit Tetrafluorborsäure in ein stabiles Dikation umwandeln.
- 11) 90 reagiert mit 1.2-Dimethyl-, 1.4-Dimethyl- und 1.2.6-Trimethylpyridinium-Salzen, mit 2.3-Dimethylbenzthiazolium-Salz und 1.2-Dimethylchinolinium-Salz zu neuen Cyanin-Salzen.
Triphenylmethylenphosphoran setzt sich mit 90 zu einem neuartigen Phosphonium-Salz (141) um.
- 12) Die Addition von alkoholfreiem Natriumethanolat an 90 liefert ein cyclisches Amidacetal (146).
- 13) Durch Kondensation von 146 mit methylenaktiven Verbindungen sind neue, "umgepolte" Fulvene zugänglich.
- 14) Aus 2.2.4.5-Tetrachlor-4H-imidazol und Malonsäureester bildet sich in Gegenwart von Natriumhydrid ein rotes Dinatrium-Salz 162, das mit Säure das 2.4.5-Tris-(di-methoxycarbonylmalonyliden)-imidazolidin 163 ergibt.
- 15) 2.2.4.5-Tetrachlor-4H-Imidazol setzt sich mit Antimonpentachlorid zu einem sehr hydrolyseempfindlichen, farblosen Salz 164 um. Die bisherigen Untersuchungen lassen auf die Bildung eines Trichlor-1.3-diaza-cyclopentadienylium-hexachloroantimonats schließen.

E) L I T E R A T U R Ü B E R S I C H T

- 1) S. Patai
The chemistry of amidines and imidates, Wiley, London 1975
- 2) R.L.Shriner u. F.W.Neumann
Chem. Rev. 35, 351 (1944)
- 3) Houben-Weyl-Müller, Die Methoden der Organischen Chemie
4.Auflage, Bd. XI(2), S.47, G.Thieme, Stuttgart 1958
- 4) J.V.Braun
Ber.dt.chem.Ges. 37, 2678 (1904)
- 5) E.Beckmann u. E.Fellrath
Ann.Chem. 273, 1, (1893)
- 6) C.Chew u. F.L.Pyman
J.Chem.Soc. 23, 2318 (1927)
- 7) A.Pinner u. F.Klein
Ber.dt.chem.Ges. 11, 4, (1878)
- 8) F.L.Pyman
J.Chem.Soc. 19, 367 (1923)
- 9) R.von Walther u. A.Grossmann
J.prakt.Chem. 78, 478 (1908)
- 10) F.Saygin
Dissertation Universität München 1968
- 11) H.H.Vogt
Dissertation Universität München 1977
- 12) R.Gompper u. H.-U.Wagner
Angew.Chem. 88, 389 (1976)
- 13) W.J.Le Noble u. H.F.Morris
J.Org.Chem. 34, 1969 (1969)

- 14) K.Hofmann in "Imidazole and its Derivatives" Part I (The chemistry of Heterocycles, A.Weissberger), Interscience Publ. New York 1953
- 15) H.Baumgärtel u. H.Zimmermann
Chem.Ber. 99, 843 (1966)
- 16) M.Saunders, R.Berger, A.Jaffe, J.M.Mc Bride, J.O'Neill,
R.Breslow, J.M.Hoffman Jr., C.Perchonok, E.Wasserman, R.S.Hutton
u. V.J.Kuck
J.Am.Chem.Soc. 95, 3017 (1973)
- 17) R.Breslow, H.Chang, R.Hill u. E.Wasserman
J.Am.Chem.Soc. 89, 1112 (1967)
- 18) R.Gompper u. G.Seybold
Angew.Chem. 80, 804 (1968)
- 19) R.Gompper u. G.Seybold
Angew.Chem. 83, 44, 45 (1971)
- 20) G.Seybold, S.Mensch u. R.Gompper
Angew.Chem. 87, 711 (1975)
- 21) H.O.House
Modern Synthetic Reactions, 2.Aufl., Benjamin Menlo Park, S.492 ff
Calif. 1972
- 22) W.J.Le Noble
Synthesis 1970, 1
- 23) R.Gompper
Angew.Chem. 76, 412 (1964)
- 24) R.Gompper u. H.-U.Wagner
Angew.Chem. 88, 389 (1976)
- 25) F.Pfrommer
Chem.Zeitg. 81, 457 (1957)

- 26) O.Exner in: Advances in Linear Free Energy Relationships
(N.B.Chapman u. J.Shorter), Plenum Press 1972, S.1
- 27) H.-U.Wagner u. H.H.Vogt
Tetrahedron Letters 1974, 775
- 28) S.Patai
The Chemistry of Amides, Interscience, London 1970
- 29) H.Wickelhaus
Ber.dt.chem.Ges. 2, 115 (1869)
- 30) R.Walther
J.prakt.Chem. 53, 472 (1896)
- 31) L.Claisen
Ann.Chem. 287, 360 (1895)
- 32) R.M.Roberts
J.Am.Chem.Soc. 71, 3848 (1949)
- 33) R.M.Roberts u. R.H.De Wolfe
J.Am.Chem.Soc. 76, 2411 (1954)
- 34) H.L.Wheeler u. T.B.Johnson
Ber.dt.chem.Ges. 32, 35 (1899)
- 35) R.M.Roberts
J.Am.Chem.Soc. 72, 3603 (1950)
- 36) D.L.Harris u. K.M.Wellman
Tetrahedron Letters 1968, 5225
- 37) J.P.Marsh u. L.Goodman
Tetrahedron Letters 1967, 683
- 38) D.J.Bertelli u. J.T.Gerig
Tetrahedron Letters 1967, 2481

- 39) D.C.Prevorsek
J.Phys.Chem. 66, 769 (1962)
- 40) R.Delaby, J.V.Horisse u. S.H.Renard
Bull.Soc.Chem.Fr. 11, 227 (1944)
- 41) R.L.Shriner u. F.W.Neumann
Chem.Rev. 35, 351 (1944)
- 42) Z.Rappoport u. R.Ta-Shma
Tetrahedron Letters 1972, 5281
- 43) D.L.Harris u. K.M.Wellman
Tetrahedron Letters 1968, 5225
- 44) D.J.Bartelli u. J.T.Gerig
Tetrahedron Letters 1967, 2481
- 45) B.Singh u. J.C.Collins
Chem.Comm. 1971, 498
- 46) P.Oxley, M.W.Partridge u. W.F.Short
J.Chem.Soc. 1110 (1947)
- 47) G.Schwenker u. H.Rosswag
Tetrahedron Letters 1968, 2691
- 48) J.S.Mc Kennis u. P.A.Smith
J.Org.Chem. 37, 4173 (1972)
- 49) L.Lunazzi
Tetrahedron Letters 1977, 1079
- 50) A.Dondoni, L.Lunazzi, P.Giorgionni u. D.Macciantelli
J.Org.Chem. 40, 2979 (1975)
- 51) F.L.Pyman
J.Chem.Soc.,Trans.I, 367 (1923)

- 52) C.Chew u. F.L.Pyman
J.Chem.Soc. 1927, 2318
- 53) F.L.Pyman
J.Chem.Soc.,Trans. II, 3359 (1923)
- 54) W.Marckwald
Ann. 286, 343 (1895)
- 55) H.v.Pechmann
Ber.dt.chem.Ges. 28, 869 (1895)
- 56) H.v.Pechmann
Ber,dt,chem,Ges. 30, 1782 (1897)
- 57) G.Tosolini
Chem.Ber. 94, 2731 (1961)
- 58) R.B.Tinkler
J.Chem.Soc. B, 1052 (1970)
- 59) G.Schwenker u. K.Bösl
Arch.Pharm. 303, 980 (1970)
- 60) J.C.D.Danilewicz, M.J.Sewell u. J.C.Thurman
J.Chem.Soc. C, 1704 (1971)
- 61) S.-O.Chua, M.J.Cook u. A.R.Katritzky
J.Chem.Soc. Perkin II, 546 (1974)
- 62) P.Jakobsen u. S.Treppendahl
Tetrahedron 33, 3137 (1977)
- 63) H.J.Jakobsen u. A.Senning
Chem.Comm. 1245 (1968)
- 64) L.J.Bellamy u. R.L.Williams
J.Chem.Soc. 1957, 863

- 65) J.v.Baxter, J.Cymerman Craig u. J.L.Willis
J.Chem.Soc. 1955, 669
- 66) S.Wolfe, A.Rauk u. J.G.Czismadia
J.Am.Chem.Soc. 91, 1567 (1967)
- 67) S.Wolfe, A.Rauk, L.M.Tel u. J.G.Czismadia
J.Chem.Soc. B, 136 (1971)
- 68) H.F.Zimmerman u. B.S.Thyagarajan
J.Am.Chem.Soc. 82, 2565 (1960)
- 69) G.Heywang
Dissertation Universität München 1978
- 70) R.F.Smith, L.L.Kinder, D.G.Walker, L.A.Buckley u. J.M.Hammond
J.Org.Chem. 42, 1862 (1977)
- 71) R.Boyce u. W.S.Murphy
J.Chem.Soc., Perkin Trans.I 1972, 1292
- 72) W.S.Murphy, R.Boyce u. E.A.O'Riordan
Tetrahedron Letters 1971, 3780
- 73) J.W.Burley u. R.N.Young
J.Chem.Soc. C 1971, 3780
- 74) D.C.Ayres
Chem. and Ind. 1973, 937
- 75) H.-U. Wagner, persönliche Mitteilung
- 76) H.G.Viehe
Angew.Chem. 90, 741 (1978)
- 77) E.Hückel
Z.Physik 70, 204 (1931)
- 78) a) R.Breslow
Chem.Eng.News 43, 90

- 78) b) R.Breslow, J.Brown u. J.J.Gajewski
J.Am.Chem.Soc. 89, 4383 (1967)
- 79) a) R.Breslow
Acc. 6, 393 (1973)
b) R.Breslow
Angew.Chem. 80, 573 (1968)
- 80) R.Gompper u. G.Seybold:
Stabilized Cyclobutadienes and related Compounds in: Topics
in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry
- 81) R.Hoffmann
Chem.Comm. 1969, 240
- 82) K.Ziegler u. B.Schnell
Liebigs Ann.Chem. 445, 266 (1925)
- 83) S.M.Bloom u. A.P.Krappcho
Chem.Ind. (London) 4, 882 (1959)
- 84) R.Breslow, H.W.Chang u. W.A.Yager
J.Am.Chem.Soc. 85, 2033 (1963)
- 85) R.Breslow u. H.W.Chang
J.Am.Chem.Soc. 88, 3727 (1966)
- 86) H.Volz
Tetrahedron Letters 1964, 1899
- 87) R.Breslow, R.Hill u. E.Wasserman
J.Am.Chem.Soc. 86, 5349 (1964)
- 88) H.Kurreck u. W.Broser
Chem.Ber. 98, 11 (1965)
- 89) W.Broser, H.Kurreck u. P.Siegle
Chem.Ber. 99, 2246 (1966)

- 90) W.Broser, H.Kurreck u. P.Siegle
Chem.Ber. 100, 788 (1967)
- 91) W.Broser, H.Kurreck u. P.Siegle
Chem.Ber. 101, 69 (1968)
- 92) R.Breslow u. J.M.Hoffman Jr.
J.Am.Chem.Soc. 94, 2110 (1972)
- 93) F.P.Lossing u. J.C.Traeger
J.Am.Chem.Soc. 97, 1579 (1975)
- 94) siehe Lit. 16)
- 95) R.Breslow
Chem.Eng.News 43, 90 (1965)
- 96) R.Breslow
Acc.Chem.Res. 6, 393 (1973)
- 97) M.J.S.Dewar in: The molecular Orbital theory of organic Chemistry, Mc Graw-Hill, New York 1969
- 98) H.Volz, G.Zimmermann u. B.Schelberger
Tetrahedron Letters 1970, 2429
- 99) K.Bodendorf u. R.Mayer
Chem.Ber, 98, 3565 (1965)
- 100) V.M.Karpov, V.E.Platonov u. G.G.Yakobson
Tetrahedron Letters 1978, 3215
- 101) V.M.Karpov, V.E.Platonov u. G.G.Yakobson
Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim., 1978, 2655
- 102) G.Olah u. Y.K.Mo
Advances in Fluorine Chemistry, Vol.7, p.69, Butterworths
London 1974

- 103) R.West
Acc.Chem.Res. 3, 130 (1970)
- 104) V.M.Karpov, V.E.Platonov u. G.G.Yakobson
Zh.Org.Khim. 10, 663 (1974)
- 105) K.H.Büchel u. H.Erdmann
Chem.Ber. 109, 1625 (1976)
- 106) R.Weiss u. K.Schlöter
Tetrahedron Letters 1975, 3491
- 107) G.H.R.Seitz u. G.Arndt
Synthesis 1976, 692
- 108) Mjörne
Svensk.kem.Tidskr. 62, 120 (1950)
- 109) R.A.Pike u. R.L.Schank
J.Org.Chem. 27, 2190 (1962)
- 110) E.A.V.Ebsworth u. H.J.Emeleus
J.Chem.Soc. 1958, 2150
- 111) T.A.George u. M.F.Lappert
Chem.Comm. 14, 463 (1966)
- 112) K.Schaarschmidt
Z.Anorg. u. allgem.Chem. 310, 69 (1961)
- 113) R.Sobotta
Dissertation Universität München 1979
- 114) U.Heinemann, persönliche Mitteilung
- 115) K.Ota, K.Murofushi, K.Hoshi u. H.Inoue
Tetrahedron Letters 1974, 1431
- 116) Br.Pat. 704595 (1954), Bayer AG; Chem.Abstr. 49, 7001 d (1955)
H.Vollmann, F.Baumann u. B.Bienert, US-Pat. 2701252 (1955),
Bayer AG; Chem.Abstr. 49, P 10374 b (1955)

- 117) W.L.Jorgensen u. L.Salem in: The Organic Chemists Book of Orbitals, Academic Press, New York and London 1973
- 118) D.T.Clark u. D.R.Armstrong
Theor.Chim.Acta 13, 365 (1969)
- 119) C.S.Schneider
Dissertation Universität München 1977
- 120) Br.Pat. 526 892, 526 893 (1939), J.D.Kendall
- 121) R.J.Pugmire u. D.M.Grant
J.Am.Chem.Soc. 90, 4232 (1968)
- 122) G.Häfelinger u. G.Westermayer
unveröffentlichte Ergebnisse
- 123) A.J.Jones, H.Mc Nab u. P.Hanisch
Austr.J.Chem. 31, 1005 (1978)
- 124) E.Breitmaier u. W.Voelter
¹³C-NMR-Spectroscopy, Monographs in modern Chemistry 5
Verlag Chemie 1974
- 125) F.E.Ray u. W.D.Mayer
J.Am.Chem.Chem. 70, 1954 (1948)
- 126) H.Volz u. W.D.Mayer
Tetrahedron Letters 1966, 5249
- 127) G.A.Olah, Ch.U.Pittman Jr., R.Waack u. M.Doran
J.Am.Chem.Soc. 88, 1488 (1966)
- 128) R.Breslow, J.Brown u. J.J.Gajewski
J.Am.Chem.Soc. 89, 4383 (1967)
- 129) M.P.Cava u. M.J.Mitchell
Cyclobutadiene and related compounds, Academic Press, New York
London 1967

- 130) G.Binsch
Naturwissenschaften 60, 369 (1973)
- 131) R.Gompper, G.Seybold, J.Kroner u. H.-U.Wagner
Tetrahedron 32, 629 (1975)
- 132) R.Gompper u. K.Bichlmayer
Angew.Chem. 91, 170 (1979)
- 133) H.-U.Wagner, persönliche Mitteilung
- 134) R.O.C.Norman u. R.Taylor
Reaction mechanism in organic chemistry, Monograph 3,
Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, London, New York 1965
- 135) F.B.Deans, C.Eaborn u. D.E.Webster
J.Chem.Soc. 3031 (1959)
- 136) G.A.Olah, Y.D.Vankar u. G.K.S.Prakasch
Synthesis 1979, 113
- 137) F.M.Hamer
The cyanine dyes and related compounds, Interscience
Publ., Wiley and Sons, New York 1964
- 138) A.W.Hofmann
Proc.Roy.Soc. (London) 12, 410 (1863)
- 139) W.H.Mills
J.Chem.Soc. 117, 455 (1920)
- 140) H.Kuhn
Helv.Chim.Acta 34, 2371 (1951)
- 141) A.W.Johnson in: Ylid Chemistry, A Series of Monographs, Vol.7,
Academic Press, New York and London 1966
- 142) S.Dähne u. D.Leupold
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 70, 618 (1966)

- 143) W.Kantlehner u. W.W.Mergen
Synthesis 1979, 342
- 144) C.S.Marvel u. W.B.King
Org.Synth.Coll.Vol. 1, 252 (1941)
- 145) J.Thiele
Ber.dt.chem.Ges. 34, 69 (1901)
- 146) G.W.Wheland u. D.E.Mann
J.chem.Phys. 17, 264 (1949)
- 147) J.H.Day u. Ch.Oestreich
J.Org.Chem. 22, 214 (1957)
- 148) J.W.Armit u. R.Robinson
J.Chem.Soc. (London) 127, 1604 (1925)
- 149) K.Hafner, K.H.Häfner, C.König, M.Kreuder, G.Ploss, G.Schulz,
E.Sturm u. H.Vöpel
Angew.Chem. 75, 1 (1963)
- 150) G.Kresze u. H.Goetz
Chem.Ber. 90, 2161 (1957)
- 151) K.Hafner
Angew,Chem. 74, 499 (1962)
- 152) K.Hafner u. K.Goliäsch
Chem.Ber. 94, 2909 (1961)
- 153) Th.Eicher u. Th.Pfister
Tetrahedron Letters 1972, 3969
- 154) Th.Eicher u. Th.Born
Tetrahedron Letters 1970, 985
- 155) M.A.Battiste u. C.A.Sprouse
Chem. and Eng.News 22, 52 (1969)

- 156) a) J.P.Denis, Memoire de Licence (H.G.Viehe, Louvain) 1976
b) B.Kokel u. H.G.Viehe, unpublished results
H.G.Viehe, Chem. and Ind. 21, 386 (1977)
- 157) W.Rohr, R.Swoboda u. H.A.Staab
Chem.Ber. 101, 3491 (1968)
- 158) W.Rohr u. H.A.Staab
Angew.Chem. 77, 1077 (1965)
- 159) J.M.Hill
J.Org.Chem. 32, 3214 (1967)
- 160) H.Behringer u. U.Türk
Chem.Ber. 99, 1815 (1966)
- 161) W.Kantlehner, T.Maier u. P.Speh
Synthesis 1979; 343
- 162) Th.Eicher u. Th.Pfister
Tetrahedron Letters 1972, 3969
- 163) V.Gutman
Coord.Chem.Res. 18, 225 (1976)
- 164) K.Komatsu, R.West u. D.Beyer
J.Am.Chem.Soc. 99, 6290 (1976)
- 165) R.Knorr, A.Schnegg, E.Lattke u. E.Räpple
Chem.Ber. 112, 3490 (1979)
- 166) F.P.Colonna, G.Distefano, J.Sandström u. U.Sjöstrand
J.Chem.Soc. Perkin Trans. II, 279 (1978)
- 167) G.J.Heiszwolf u. H.Kloosterziel
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 89, 1153 (1970)
- 168) W.Bunge in: Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie,
Bd,I/2, S.765, Thieme Verlag Stuttgart 1959

169) A.Weissberger u. E.S.Proskauer

Organic solvents, Bd.VII von Technique of Organic Chemistry,
Interscience Publ., New York 1955

Lebenslauf Klaus-Peter Bichlmayer

- 13.4.50 Geboren in München als Sohn des kaufmännischen Angestellten Nikolaus Bichlmayer und seiner Ehefrau Sophie, geb. Schuster
- Sept. 57 Einschulung in die Volksschule an der Limesstraße, München-Neuaubing
- Sept. 61 Eintritt in das Humanistische Gymnasium Pasing (jetzt Karlsgymnasium)
- Juni 70 Abitur
- Nov. 70 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität München
- Mai 73 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
- Nov. 74 Beginn des Studiums der Humanmedizin an der Universität München
- April 75 Mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- seit
- Mai 75 Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper
- seit
- Jan. 76 Wissenschaftliche Hilfskraft
- Aug. 76 Physikum in Humanmedizin
- seit
- Mai 77 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wiss. Assistenten
- Aug. 77 1. Staatsexamen in Humanmedizin
- seit
- 7.9.79 Verheiratet mit Adelheid Bichlmayer, geb. Sieg

